

**JOURNAL**  
FÜR  
**PRAKTISCHE**  
**CHEMIE**

**GEGRÜNDET**

VON

**OTTO LINNÉ ERDMANN.**

---

**HUNDERT UND EINUNDVIERZIGSTER BAND.**

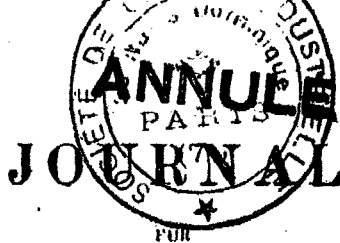


---

**LEIPZIG, 1886.**

**VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.**

1886



CPm 127

PRAKTISCHE  
**CHEMIE**

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

**ERNST VON MEYER.**

---

BAND 33.

MIT SECHS FIGURENTAFELN.



---

LEIPZIG, 1886.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

~~212187~~



# INHALT

## des dreiunddreissigsten Bandes.

(Neue Folge.)

### Erstes und zweites Heft.

(28. December 1885.)

	Seite
L. F. Nilson u. O. Pettersson: Ueber ein neues mit exacter Temperaturbestimmung verbundenes Verfahren zur Feststellung der Dampfdichte flüchtiger Körper	1
Untersuchungen über Isatosaure und Abkömmlinge der- selben, mitgetheilt von E. von Meyer.	
I. E. v. Meyer u. Th. Bellmann: Zur Kenntniss der Isatosaure . . . . .	18
II. R. Dorsch. Ueber die Halogenderivate der Isato- saure . . . . .	32
III. W. Panactović: Ueber P-Methylisatosaure und einige Abkömmlinge des P-Methylisatins . . . . .	57
A. Weddige: Ueber polymeres Trichloracetonitril (L)	76
Chr. Göttig: Ueber das Verhalten der Alkalihydrosulfide gegen zusammengesetzte Aether . . . . .	90
C. Engler u. P. Biehm: Erwiederung an Hrn. C. Beyer die „Einwirkung von Aceton auf Anilin“ betreffend . . . . .	95
Bemerkung zu obiger Erwiederung (C. Beyer) . . . . .	97
B. Hötte: Einwirkung von Phenylhydrazin auf Anhydride organischer Säuren. (Vorläufige Notiz) . . . . .	99
W. Pfitzinger: Chinolinderivate aus Isatinsäure (vorläu- fige Mittheilung) . . . . .	100

## Drittes Heft.

(21. Januar 1886.)

	Seite
J. M. Lovén: Schwefelhaltige Substitutionsproducte der Buttersäure, Isobuttersäure und Isovaleriansäure . . .	101
Peter Klason: Ueber Cyansäure, Di- und Trithiocyanursäure . . . . .	116
J. R. Strohecker: Ceritoxide, Yttererde, Beryllerde und Chlorammonium in diluvialen Thonen . . . . .	132
A. Hamberg: Beiträge zur Kenntniss des Meerwassers. I. Von dem Verhältniss zwischen den Sulfaten und den Chloriden des Meerwassers . . . . .	140
C. Willgerodt: Ueber das Tetrachlorthiophentetrachlorid (Octochlortetramethylensulfid) $C_4Cl_8S$ . . . . .	150
C. Willgerodt u. M. Ferko: Darstellung der Mononitranisole und Mononitrophenetole nach der Methode von Kolbe	152
C. Willgerodt: Ueber einige aromatische Jodidchloride .	154

## Viertes Heft.

(2. Februar 1886.)

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig mitgetheilt von E. v. Meyer.	
IV. N. Striegler: Ueber die Melanurensäure . . .	161
K. Elbs: Beiträge zur Kenntniss aromatischer Ketone. Erste Mittheilung . . . . .	180
G. M <sup>c</sup> Gowan: Ueber einige Abkömmlinge des Schwefelharbstoffes . . . . .	188
Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Al. Saytzeff zu Kasan.	
24. A. Tschebotareff u. Al. Saytzeff: Ueber die Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Butyron. Synthese des Aethyldipropylcarbinols . . . . .	193
25. Gortaloff u. A. Saytzeff: Einwirkung von Jodmethyl und Zink auf Butyron. Synthese des Methylidipropylcarbinols . . . . .	202
C. Vincent: Ueber neue Rhodiumverbindungen . . . . .	207

## Fünftes Heft.

(18. Februar 1886.)

	Seite
A. Hatschek und A. Zega: Ueber die Einwirkung von Paratoluidin auf Resorcin und Hydrochinon . . .	209
Calorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann. F. Stohmann, P. Rodatz und H. Herzberg: Ueber den Wärmewerth des Benzols (sechste Abhandlung) .	241
J. E. Strohecker: Die Ceritoxyle in praktischer Anwendung . . . . .	260

## Sechstes Heft.

(11. März 1886.)

J. Spohr: Ueber den Einfluss der Neutralsalze und der Temperatur bei der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren. Zweite Abhandlung . . . . .	265
P. Klason: Ueber Melamverbindungen . . . . .	285
Derselbe; Ueber normale Melamine . . . . .	290
Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Al. Saytzeff zu Kasan. 26. Al. Saytzeff: Ueber die Oxydation der Oel- und Elaidinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung . . . . .	300
K. Elbs: Notiz über ein Verfahren zur Synthese von Homologen des Anthrachinons . . . . .	318
Berichtigung . . . . .	320

## Siebentes und achttes Heft.

(14. April 1886.)

O. Loew: Ueber Formaldehyd und dessen Condensation .	321
W. Ostwald: Elektrochemische Studien. Vierte Abhandlung: Die elektrische Leitfähigkeit der Basen . . .	352
Fr. Lampert: Ueber einige Derivate des Trichlorparaamidophenols . . . . .	371
C. Beyer: Ueber $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin und die Synthese des Cinholepidins und des $\gamma$ -Phenylchinolidins . . . .	393
E. Drechsel: Ueber einen neuen, schwefel- und phosphorhaltigen Bestandtheil der Leber . . . . .	425

## Neuntes Heft.

(9. Mai 1886.)

	Seite
A. Hamberg: Beiträge zur Chemie des Meerwassers.	
II. Apparat zur Bestimmung des Stickstoffs und der Kohlensäure im Meerwasser . . . . .	483
III. Ueber das Stickstoffgas im Meerwasser . . . . .	441
VI. Von der Kohlensäure im Meerwasser . . . . .	450
F. Stohmann: Calorimetrische Untersuchungen.	
VII. Abhandlung: F. Stohmann, P. Rodatz und H. Herzberg: Ueber den Wärmewerth der Oxybenzole	464
VIII. Abhandlung: F. Stohmann: Ueber den Wärmewerth der Hydroxylgruppen in den Oxybenzolen .	470
N. v. Klobukow: Neue Apparate für elektrochemische Untersuchungen . . . . .	478
C. Willgerodt; Zur Kenntniss thiophenhaltigen Benzols	479
C. W. Blomstrand: Zur Frage über die Hainstädter Thone	483

## Zehntes und elftes Heft.

(7. Juni 1886.)

S. M. Jörgensen: Zur Constitution der Platinbasen . . . . .	489
A. Zega und K. Buch: Ueber die Einwirkung von Anilin auf Orcin . . . . .	538
E. Michel: Beiträge zur Kenntniss des Wesens der Hydraulicität der Cemente . . . . .	548
Jul. Donath: Zur Kenntniss des Dehydromor hins (Oxydimorphin) . . . . .	559
Derselbe: Zwei Morphinreactionen . . . . .	563
Jul. Thomsen: Ueber die Verbrennungswärme des Benzols	564
F. Stohmann: Entgegnung zu vorstehender Abhandlung des Herrn Thomsen . . . . .	568
Berichtigungen . . . . .	576





## Ueber ein neues mit exacter Temperaturbestimmung verbundenes Verfahren zur Feststellung der Dampfdichte flüchtiger Körper;

von

**L. F. Nilson und Otto Pettersson.**

(Der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Stockholm in der Sitzung vom 16. September 1885 mitgetheilt).

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> haben wir ein Verfahren beschrieben, wodurch es uns gelang, die Dampfdichte des Chlorberylliums bei Temperaturen zwischen 520° und 812° zu bestimmen. Bei dieser Versuchsreihe arbeiteten wir mit Gefässen aus böhmischem Glas in der Hitze eines gewöhnlichen Verbrennungsofens und konnten darum den genannten höchsten Temperaturgrad nicht überschreiten. Gleich nach der Veröffentlichung dieser Abhandlung erbot sich Prof. V. Meyer mit zuvorkommendster Freundlichkeit ein von ihm zu derartigen Bestimmungen benutztes Platingefäss nebst Erhitzungsrohr von Porzellan zu unserer Verfügung zu stellen, um uns das Weiterarbeiten auf diesem Gebiete sowohl mit Chlorberyllium als mit anderen Metallchloriden zu erleichtern. Das Anschaffen von geeigneten Erhitzungsöfen und Apparaten, sowie eine nothwendige Reparatur des Platinreservoirs, welche in Paris ausgeführt werden musste, hat uns bisher verhindert, die Versuche fortzusetzen, wozu die Liberalität von Prof.

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 17, 987 [1884].

## 2 Nilson u. Pettersson: Ueber ein neues, mit exacter

Meyer und seinem Nachfolger, Prof. Hantzsch, uns die wesentlichen Hilfsmittel darbot.<sup>1)</sup>

Die Meyer'sche Dampfdichtbestimmungsmethode ist von V. Meyer selbst, Crafts u. A. schon so weit vervollkommenet, dass wir hoffen konnten, die molekulare Constitution von Gasen sicher festzustellen, wenn wir nur genau nach den Angaben der Genannten arbeiteten. Da uns aber die Aufgabe reizte, den Dampfdichtbestimmungen nach Dulong's Princip auch bei höchster Temperatur denjenigen Grad von Genauigkeit zu verleihen, welchen man sonst nur unter geeigneten Umständen mit der Dumas'schen Methode bei niedrigen Wärmegraden erreicht, so haben wir es vorgezogen, die Methode umzuarbeiten.

### 1. Princip des neuen Verfahrens.

Neben unserem Hauptziele, die Messung der verdrängten Gasvolumen mit grösserer Schärfe auszuführen, hatten wir dabei unser Augenmerk besonders darauf gerichtet, eine Temperaturbestimmung mit dem Verfahren so zu verbinden, dass Temperatur und Dampfdichte bei einem und demselben Versuch in wenigen Minuten ermittelt werden konnten. Dazu bietet die Meyer'sche Methode von selbst die Möglichkeit dar. Der Apparat besteht wesentlich aus einem Reservoir, welches mit einem indifferenten Gase gefüllt und unter Luftabschluss mit einem Messrohre oder Manometer verbunden ist. Es liegt nun der Gedanke nahe, diese Combination als Luftthermometer zur Bestimmung der Versuchstemperatur zu benutzen, lässt sich aber nicht ohne Weiteres realisiren, weil der Stiel des Reservoirs, der aus dem Ofen herausragt, ziemlich weit sein muss, um das Eimerchen mit der Substanz passiren zu lassen, und demzufolge einen schädlichen Raum bildet, dessen Temperatur gar nicht zu berechnen ist.

---

<sup>1)</sup> Nachdem Prof. Meyer inzwischen nach Göttingen berufen wurde, ertheilte uns sein Nachfolger in Zürich, Prof. Hantzsch, freundlichst seine Erlaubniss zur Weiterbenutzung des Apparats. Wir benutzen diese Gelegenheit, den beiden Forschern unseren besten Dank abzustatten.



Der Eine von uns hat indessen eine Construction des Luftthermometers beschrieben<sup>1)</sup>, in welcher der störende Einfluss des schädlichen Raumes compensirt und eliminirt wird, und es stand nichts im Wege, dieselbe Anordnung an dem Meyer'schen Dampfdichtebestimmungsapparat vorzunehmen, wodurch nicht nur eine tadellose Temperaturbestimmung, sondern auch eine empfindliche Messung der verdrängten Gasvolumé mit dem Verfahren zu verbinden war. Fig. 1, Taf. I kann als schematische Darstellung und zugleich als Beweis für die Richtigkeit des dem neuen Verfahren zu Grunde liegenden Principis dienen.

*A* und *B* sind zwei gleich grosse Reservoirs, *M* ist ein mit *A* communicirendes, graduirtes Messrohr, welches durch eine bewegliche Quecksilbersäule abgesperrt wird. *A*, *B* und *M* sind anfangs mit Eis umgeben, das Quecksilber in *M* steht auf dem Nullpunkt der Scala ganz oben im Rohre. Die Luft in *A* und in *B* hat denselben Druck und folglich steht die Flüssigkeit (ein Paar Tropfen concentr. Schwefelsäure) gleich hoch in beiden Schenkeln des kleinen U-Rohrs oder Differentialmanometers. Es wird jetzt *A* auf eine beliebige Temperatur  $\alpha^{\circ}$  erhitzt und die Quecksilberkuppe in *M* so eingestellt, dass die Flüssigkeit des Differentialmanometers fortwährend in Niveau verbleibt. Das Luftvolumen in *A* hat sich dann unter constantem Druck ausgedehnt, und die Temperatur desselben lässt sich nach folgender Formel berechnen:

$$I \quad V_0 \frac{1 + \gamma \alpha}{1 + \alpha} + W_0 = V_0.$$

Es bedeutet hier:

$V_0$  = Volumen der Luft in *A* bei  $0^{\circ}$

$\gamma$  = Ausdehnungscoefficient des Gefässes.

$\alpha$  = Ausdehnungscoefficient der Luft bei constantem Druck.

$\alpha$  = Die gesuchte Temperatur.

$W_0$  = Volumen der Luft im Messrohre *M* bei  $0^{\circ}$

Der schädliche Raum ist hier ausser Betracht gesetzt, d. h. es wird vorausgesetzt, dass die Luft in den capillären

<sup>1)</sup> Otto Pettersson, dies. Journ. [2] 25, 102.

#### 4 Nilson u. Pettersson: Ueber ein neues, mit exacter

Leitungsröhren nicht erwärmt wird, eine Voraussetzung, welche natürlich niemals zutrifft. Um den Einfluss dieses Raumes zu berücksichtigen, nehmen wir an, dass die Leitungsröhre oder der Stiel des Reservoirs  $A$  an einer Stelle eine beträchtliche Erweiterung  $a$  von bekanntem Volumen  $v$  habe. Es soll dann bewiesen werden, dass — wenn die Leitungsröhre auf der andern Seite des Differentialmanometers in der Nähe des Reservoirs  $B$  mit einer gleich grossen Anschwellung  $b$  versehen ist, welche so placirt ist, dass die Luft in derselben ganz wie die Luft in  $a$  durch die Wärmestrahlung oder Leitung beim Erhitzen des Reservoirs  $A$  beeinflusst wird — die störende Einwirkung des schädlichen Raumes  $a$  durch die Gegenwirkung von  $b$  compensirt wird, so dass die oben angegebene Gleichung I in aller Strenge auch für den Fall gilt, dass der Apparat einen schädlichen Raum von beliebiger Grösse enthält.

Da  $A$  und  $B$ ,  $a$  und  $b$ , sowie auch das innere Volumen der Röhrenleitung auf beiden Seiten des U-Rohrs gleich gross sind und dieselbe Anfangstemperatur  $0^\circ$  besitzen, so sind in den beiden Theilen des Systems gleich viele Gasmoleküle unter demselben Druck  $p_1$  abgesperrt. Wenn nachher  $A$  durch Erhitzen eine constante Temperatur erreicht hat, so befindet sich ein Theil seines Gasinhalts im Messrohre  $M$  bei  $0^\circ$ . Denken wir uns nun das Gefäss  $B$ , das fortwährend auf  $0^\circ$  gehalten wird, durch eine Scheidewand so getheilt, dass im schraffirten Raume  $\beta_1$  sich eben so viele Gasmoleküle befinden wie in  $M$ ; der übrige Theil  $\beta_2$  enthält dann eben so viele Gasmoleküle wie das ganze erhitzte Reservoir  $A$ ; denken wir uns ferner den schädlichen Raum  $a$  und zugleich den compensirenden Theil  $b$  auf eine beliebige aber gleich hohe Temperatur erhitzt und nehmen vorläufig an, dass  $a$  nur mit  $M$ ,  $b$  nur mit dem schraffirten Raum  $\beta_1$  communicirt und dass  $\beta_2$  und  $A$  abgesperrt sind; — der Druck steigert sich dann im Apparate links von  $e$  und rechts von  $e$ , von  $p_1$  auf  $p_2$ , aber der Stand der Flüssigkeit im Differentialrohre bleibt dennoch unverändert weil  $a = b$  und  $M = \beta_1$  ist. Demnächst können wir uns vorstellen, dass  $A$  auf  $0^\circ$  abgekühlt wird und dass der Boden des

Reservoirs als beweglicher Stempel wirkt. Das Volumen der in  $A$  befindlichen Luft wird dann auf den Raum  $\alpha$  beschränkt. Es folgt von selbst, dass  $\alpha = \beta_2$  ist und dass die Luft darin ihren ursprünglichen Druck  $p_1$  beibehält, welcher Druck auch in  $\beta_2$  herrscht.

Wird jetzt die Communication zwischen  $A$  und  $\alpha$  und  $M$  einerseits und  $\beta_2$  und  $\beta$  und  $\beta_1$  andererseits wieder hergestellt, so werden die Druckdifferenzen in den beiden Theilen des Systems sich ausgleichen, so dass links von  $\epsilon$  und rechts von  $\epsilon_1$  der Druck gleich gross wird und einen mittleren Werth  $p_2$  zwischen  $p_1$  und  $p_3$  annimmt. Denken wir uns schliesslich den Behälter  $A$  wieder von der übrigen Röhrenleitung abgesperrt und mit der darin enthaltenen Luft unter dem neuen constanten Druck  $p_2$  auf die frühere Temperatur  $x$  erwärmt, so nimmt die Luft und der Behälter  $A$  das alte Volumen ein und da darin der Druck  $p_2$  herrscht, so können wir die Communication mit dem übrigen Röhrensystem links von  $\epsilon_1$  wieder eröffnen ohne jede Niveauveränderung im Differentialmanometer.

Es ist wohl zu beachten, dass wir bei allen diesen Operationen niemals nöthig gehabt haben, den Stand der Quecksilberkuppe in  $M$  zu ändern. Das abgelesene Volumen  $W$ , wonach die Temperatur  $x$  berechnet wird, ist also vollkommen unabhängig von dem Umstande, dass in dem Röhrensystem ein schädlicher Raum von beliebiger Grösse und unbekannter Temperatur eingeschaltet worden ist. Dieselbe Formel I, die unter der Voraussetzung berechnet ist, dass die Luft in  $A$  sich unter constantem Druck  $p_1$  erwärmt hat und dass kein schädlicher Raum existirt, gilt bei unserer Anordnung in aller Strenge, trotzdem dass der Druck sich von  $p_1$  auf  $p_2$  gesteigert hat und dass ein schädlicher Raum von beträchtlichen Dimensionen vorhanden.

Da man ganz dieselbe Beweisführung bezüglich der Ausdehnung der Luft in  $M$  wie in  $A$  anwenden kann, so folgt, dass man die Temperatur in  $M$  gar nicht bei  $0^\circ$  zu halten braucht, sondern auf einen bequemeren Wärmegrad, oder den, wobei die Calibrirung des Messrohres stattgefunden

6 Nilson u. Pettersson: Ueber ein neues, mit exacter hat, z. B. 15,5°. Nur wird die Formel ein wenig complicirter:

$$\text{II} \quad V_0 \frac{1 + \gamma x}{1 + \alpha x} + W \frac{1}{1 + \alpha t} = V_0.$$

Nach einigen einfachen Transformationen erhält man folgende Formel zur Berechnung der Versuchstemperatur:

$$\text{III} \quad x = \frac{W}{V_0(\alpha - \gamma)(1 + \alpha t) - W}.$$

Dieser Ausdruck ist an sich wohl so einfach wie man ihn für eine Temperaturbestimmung mittelst des Luftthermometers überhaupt wünschen kann. Noch einfacher gestaltet sich indessen die Berechnung, wenn man die Temperatur  $t^0$  des Messrohrs genau auf 15,5° hält, was sich unserer Erfahrung gemäss auch leicht ausführen lässt. Die Quantität

$$V_0(\alpha - \gamma)(1 + \alpha t)$$

ist nämlich dann eine Constante  $k$  und die gesuchte Temperatur wird aus folgender Formel ermittelt:

$$\text{IV} \quad x = \frac{W}{k - W}.$$

Die unerlässlichen Bedingungen für diese Art luftthermometrischer Bestimmungen sind nur folgende:

1. Die Volume der beiden Behälter  $A$  und  $B$ , sowie diejenigen der Röhrenleitungen auf beiden Seiten des Differentialmanometers müssen durch Auswägen mit Wasser oder Quecksilber genau gleich genommen sein. Wie wir diese Bedingung zu erfüllen suchen, wird unten näher angegeben.

2. Derjenige Theil des Röhrensystems, der an den erhitzten Behälter grenzt oder der Stiel des Platinapparats, muss, zumal da er nicht capillar sondern ziemlich weit ist, durch ein unten verschlossenes Rohrstück von genau denselben Dimensionen und demselben Material wie der Stiel selbst compensirt werden; dieses Rohrstück wird im Erhitzungsraum dicht neben dem Stiel angebracht und communicirt mit dem Röhrensystem auf der anderen Seite des Differentialmanometers. Für unseren Zweck liessen wir nach dem Muster des Stieles des Meyer'schen Apparats ein passendes Platinrohr verfertigen, dessen unterer Theil den hauptsächlichsten Compensationsapparat für den schädlichen

Raum im Stiele des Platinapparats bildet. Die übrigen gläsernen Theile der beiden Röhrensysteme nehmen annähernd die obwaltende Temperatur der Zimmerluft an und compensiren einander gegenseitig, da sie symmetrisch angebracht und von genau gleichem Inhalt sind.

3. Die beiden Behälter *A* und *B* und die Röhrensysteme müssen mit einem trocknen Gase von constantem Ausdehnungscoefficient gefüllt sein. Wir haben dazu immer Kohlensäure angewandt, rechnen aber nicht mit ihrem von Regnault<sup>1)</sup> für gewöhnliche Temperaturen ermittelten Ausdehnungscoefficient  $\alpha = 0,00371$  sondern mit der Zahl  $\alpha = 0,00367$ , weil es sowohl durch die Bestimmungen von Amagat<sup>2)</sup> als auch durch die neuesten Untersuchungen von V. Meyer und Langer<sup>3)</sup> bewiesen ist, dass die trockne Kohlensäure bei hohen Temperaturgraden sich nach ganz demselben Gesetz wie die Luft ausdehnt.<sup>4)</sup>

Nachdem mit dem oben Gesagten die Richtigkeit des Principis dargethan ist, welches unserm neuen Verfahren zu Grunde liegt, können wir übergehen zur

## 2. Beschreibung des Versuchsapparates.

Die nähere Anordnung unseres Versuchsapparates ergibt sich aus der beigefügten Figurentafel II. Der abgebildete Pérrot'sche Glühofen rührt von Dr. R. Muencke's Fabrik in Berlin her und wird von uns übrigens unverändert benutzt, nur dass die mittlere runde Oeffnung des gusseisernen Gasbrenners etwas erweitert ist, um eine hinreichende Zuströmung des Gas- und Luftgemisches rings um das darin eingesetzte Porzellanrohr zu ermöglichen. Die Muffel des Ofens ist etwa 300 Mm. hoch und hat oben einen Durchmesser von 120 Mm., unten von 100 Mm. In diesem Ofen

<sup>1)</sup> Mém. de l'acad. des sc. de Paris. 1, 229. (1847).

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [4] 29.

<sup>3)</sup> Pyrochemische Untersuchungen. Braunschweig 1885.

<sup>4)</sup> Rechnet man mit  $\alpha = 0,00371$ , so findet man die Versuchstemperatur beispielsweise für Versuch IV (s. unten S. 16) gleich 1478° anstatt 1502°, wenn man  $\alpha = 0,00367$  setzt, wie wir gemacht haben. Der Unterschied ist übrigens ziemlich irrelevant.

lassen wir das Porzellanrohr die von V. Meyer und Züblin<sup>1)</sup> angegebene Stellung einnehmen und erhalten, wenn wir den Ofen in einen gewöhnlichen Schornstein des Laboratoriumgebäudes einfügen, eine Temperatur von etwa 1100° bis 1200°, können aber diesen Hitzeegrad durch Einblasen von comprimirtor Luft unten rings um das Porzellanrohr nach Belieben steigern. So erreichten wir in einem unten anzuführenden Versuch mit Anwendung von Schlösing's Gebläse und ein wenig Luft von 2 Atmosphärendruck sehr leicht die gewünschte Versuchstemperatur von etwa 1500°. Den unteren Theil des Porzellanrohrs verstopfen wir mit Cylindern von feuerfestem Thon und Asbest, um Luftzug im Rohre zu verhindern.

Die Capacität des Meyer'schen Platinapparats wurde mit Wasser durch Wägung und Messung auf's genaueste ermittelt und betrug bei 15,5° 111,62 Ccm. für das Reservoir und 9,20 Ccm. für dessen Stiel.

Unmittelbar neben dem Stiele placiren wir bei unseren Versuchen ein unten verschlossenes, oben offenes Platincompensationsrohr<sup>2)</sup> von genau denselben Dimensionen und genau gleichem Inhalt wie der Stiel des Platinreservoirs selbst oder 9,20 Ccm. und verbinden den Stiel sowie das Compensationsrohr mittelst dickwandigen Kautschukligaturen mit den an einem hölzernen Stativ befestigten, in beinahe natürlicher Grösse Fig. 4, Taf. II abgebildeten gläsernen Ansatzröhren des Apparates. In das linke, mit dem Platinreservoir *P* verbundene Ansatzrohr führt man das Platineimerchen ein, worin die zu untersuchende Substanz vorher einsublimirt ist (siehe unten). Um sein Verbleiben in seiner richtigen Lage zu sichern, brauchen wir nur das zwischen den Glas- und Platinröhren freie Theilchen des Kautschukschlauches mittelst der in natürlicher Grösse Fig. 5, Taf. II abgebildeten Messingklemme sehr schwach zusammenzudrücken.

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 12, 2204. (1879).

<sup>2)</sup> Sowohl dieses als die übrigen von uns angewandten Platinrohre sind ohne jede Lötung mit fremden Metallen von der Pariser Firma P. Desmoutils, Le Brun und Co. angefertigt.

so dass der Hohlraum desselben eine schwach ovale, anstatt seiner natürlichen runden Form annimmt. Bei Hinwegnahme der Klemme fällt das Eimerchen augenblicklich herunter in das glühende Platinreservoir.

Von den an den Platinröhren auf diese Weise angefügten gläsernen Ansatzröhrchen leiten seitlich angeschmolzene, capillare Glasröhren einerseits zu dem mit Quecksilber gefüllten Messrohre *M*, worin der Stand des Quecksilbers durch eine seitlich angebrachte, bewegliche Schlittenvorrichtung aufs genaueste regulirt werden kann, andererseits, von dem unten verschlossenen Platincompensationsrohre aus, zu einem Glasreservoir *Q* von genau demselben Inhalt wie das Platinreservoir *P* oder 111,62 Ccm. Die beiden Systeme sind endlich oben mittelst eines ebenfalls aus Capillarröhren gefertigten Differentialmanometers *R* vereinigt, welches, um Zerbrechlichkeit zu vermeiden, an den beiden Röhrensystemen nicht angelöthet, sondern mittelst luftdicht schliessender Kautschukschläuche damit verbunden ist.

Durch Ausmessen mit Quecksilber fanden wir das Volumen der Capillarröhren zwischen dem Platinapparat *P* und dem Differentialmanometer *R* gleich 27,98 Grm. Quecksilber oder 2,0606 Ccm.; das Volumen des zur Compensation dienenden capillären Röhrensystems gleich 26,72 Grm. Quecksilber oder 1,9713 Ccm. Das erstere Volumen ist deshalb absichtlich etwas grösser genommen, weil das Platineimerchen darin auch einen kleinen Raum in Anspruch nimmt.

Das Glasreservoir *Q* ist von einem Glaszylinder umgeben, der während des Versuchs mit zerkleinertem Eis und Eiswasser gefüllt wird. Ueberflüssiges Wasser kann daraus durch den angebrachten Tubulus nöthigenfalls entleert werden.

Die mit einer eingestützten Millimetertheilung versehene und mit Quecksilber aufs genaueste bei 15,5° ausgemessene und calibrirte Messröhre *M* ist mit einem weiten Glaszylinder umgeben, in welchen während des Versuches Wasser von genau dieser Temperatur oder 15,5° bis auf dessen Boden durch ein enges Glasrohr mit so grosser Geschwindigkeit fliesst, dass die Messröhre immer die angegebene Temperatur

## 10 Nilson u. Pettersson: Ueber ein neues, mit exacter

behält; oben wird das überflüssige Wasser mittelst einer dazu geeigneten Hebevorrichtung abgeleitet.

An geeigneten Stellen sind, wie die Figurentafel es näher angiebt, die capillaren Röhrensysteme mit 5 aufs sorgfältigste eingeschliffenen Geissler'schen Glashähnen aus Franz Müller's Fabrik in Bonn versehen.

Das hölzerne Stativ, an dem der ganze Versuchsapparat auf die oben näher angegebene Weise befestigt ist, kann mittelst einer geeigneten Vorrichtung senkrecht gehoben oder gesenkt werden und dadurch giebt man den Platingefässen ohne Schwierigkeit die richtige Lage in dem in zwischen im Ofen glühenden Porzellanrohre. Hölzerne Schirme werden während des Versuchs zwischen dem Ofen und dem hölzernen Stativ placirt, um das Eisgefäss und die Messröhre gegen die Wärmestrahlung zu schützen.

### 3. Ausführung des Versuchs.

Ein Versuch mit dem beschriebenen Apparate wird folgendermassen ausgeführt.

Man entfernt mittelst einer Sprengel'schen Quecksilberpumpe die Luft aus dem Compensationsröhrensystem (Reservoir *Q* etc.) und leitet trockne Kohlensäure durch den Hahn  $\mu_1$ . Dann wird der ganze Apparat durch die schon erwähnte Vorrichtung gehoben und aus der unmittelbaren Nähe des Ofens, welcher unterdessen vorgewärmt wird, entfernt. Das Platinreservoir *P* wird von seiner Kautschukverbindung abgenommen und durch ein bis auf den Boden reichendes Röhrrchen mit vollkommen trockner Kohlensäure gefüllt; gleichzeitig leitet man ebenfalls einen Strom dieses Gases durch den Hahn  $\mu$  und füllt damit die mit dem Reservoir *P* zusammenhängenden Theile des Röhrensystems. Das Platineimerchen mit dem darin einsublimirten Chlorid (s. unten) führt man jetzt rasch in das gläserne Ansatzrohr hinein, so dass dasselbe die in Fig. 4, Taf. II angegebene Stellung einnimmt, schiebt die Messingklemme leis auf das freie Schlauchstück, verschnürt dann das Platin-



## Temperaturbest. verbund. Verfahren z. Feststellung etc. 11

reservoir mittelst Kupferdraht<sup>1)</sup> luftdicht mit den unterem Theile des Schlauches und taucht dasselbe in ein Gefäss mit Eis und Eiswasser. Unterdessen bleibt  $\mu$  fortwährend mit dem Kohlensäureapparat verbunden bis  $P$  die Temperatur  $0^\circ$  angenommen hat. Dann werden für einen Augenblick die Hähne  $\mu$  und  $\mu_1$  geöffnet, wodurch die beiden Röhrensysteme mit der äusseren Luft communiciren, so dass die Flüssigkeit in den beiden Schenkeln des Differentialmanometers dieselbe Höhe einnimmt. Sodann werden die Hähne  $\mu$  und  $\mu_1$  sowie auch  $\mu_3$  und  $\mu_4$  geschlossen.

Der Apparat ist jetzt für den Versuch fertig und wird wieder mit dem Stativ über dem glühenden Ofen aufgestellt. Das eiskalte Platinreservoir darf natürlich nicht unmittelbar in das schon warme Porzellanrohr eingesenkt werden, sondern es wird zuerst mittelst einer Gasflamme zur gelinden Glühhitze erwärmt. Während der Erhitzung regulirt man mittelst der Schlittenvorrichtung den Stand des Quecksilbers in  $M$  so, dass im Apparate kein bedeutender Ueberdruck entsteht. Diese Regulirung setzt man fort, auch nachdem  $P$  in seine richtige Lage im Porzellanrohr eingesetzt worden bis die Temperatur im Ofen constant zu werden anfängt. Dann werden die Hähne  $\mu_3$  und  $\mu_4$  geöffnet und die schliessliche genaue Einstellung des Quecksilberniveaus in  $M$  mit Hilfe des Differentialmanometers vorgenommen.

Sobald die Flüssigkeit in den beiden Schenkeln des U-Rohrs gleich hoch steht, hat man den richtigen Punkt getroffen. Die Regulirung erfordert aber etwas Vorsicht, weil das Differentialmanometer äusserst empfindlich ist. Man öffne deshalb nicht die Hähne  $\mu_3$  und  $\mu$  auf einmal, sondern halte immer den einen derselben geschlossen, bis man das Niveau annähernd richtig eingestellt hat. Durch die Schwankungen in dem empfindlichen Differentialmanometer erfährt man bald, dass die anscheinend constante Temperatur des Ofens in Wirklichkeit sich im langsamen Steigen befindet und gewöhnlich muss man noch  $\frac{1}{4}$ , bis  $\frac{1}{2}$  Stunde die Schlitten-

<sup>1)</sup> Alle übrigen Verbindungen des Kautschukschlauches mit den Röhrentheilen sind auch mit Kupferdraht luftdicht verschneit.

vorrichtung vorsichtig senken, ehe das Manometer endlich während 3 bis 5 Minuten eine völlig constante Temperatur anzeigt. Dann liest man den Stand des Quecksilbers in  $M$  mit einer Loupe ab und das entsprechende Volumen  $W$ , in die Formel eingesetzt, giebt die im Ofen herrschende Temperatur unmittelbar an.

Bekanntlich steht bei dieser Temperaturbestimmung das Gas nicht unter dem Atmosphärendruck  $p_1$ , sondern unter einem künstlichen Ueberdruck  $p_2$ , der bei unseren Versuchen 27 bis 30 Mm. höher als  $p_1$  war. Es gilt dann das Gas in  $P$  und  $M$  auf den normalen Druck  $p_1$  zurückzuführen, weil die bevorstehende Dampfdichtebestimmung unter gewöhnlichem Druck ausgeführt werden soll. Man schliesst rasch  $\mu_3$  und  $\mu_4$ , öffnet  $\mu_1$  und senkt die Schlittenvorrichtung bis die Quecksilberkappe in  $M$  und in dem Reservoir  $S$  anscheinend gleich hoch steht, danach wird  $\mu_2$  geöffnet und das Niveau in  $M$  nach Angabe des Differentialmanometers richtig eingestellt.

Damit ist der Apparat zur Dampfdichtebestimmung vorbereitet und fertig. Man nimmt die Messingklemme weg, das Platineimerchen fällt herunter und das darin enthaltene Chlorid vergast sich in 1—2 Sekunden. Die Vorsicht erheischt, den Hahn  $\mu_3$  vorher zu schliessen und die annähernde Einstellung des Quecksilberniveaus in  $M$  erst auszuführen, ehe man die feine Regulirung mit Hilfe des Differentialmanometer vornimmt. Die Differenz des Niveaus vor und nach dem Experiment giebt, in Kubikcentimetern berechnet, das verdrängte Gasvolumen an.

Die Dampfdichtebestimmung folgt also unmittelbar nach der Temperaturbestimmung und beide lassen sich in der kurzen Zeit von 1,5—2 Minuten ausführen. Die Dichte des vergasten Chlorids wird mit grösster Schärfe ermittelt wegen der äusserst empfindlichen Einstellung, welche das Differentialmanometer erlaubt. In diesen beiden Umständen liegt in der That der Vortheil der neuen Methode.

Es versteht sich von selbst, dass während des ganzen Versuchs das Glasreservoir  $Q$  immer mit Eis und Eiswasser umgeben sein und dass die Temperatur des Kühlwassers,

welches das Messrohr *M* umspült, constant gehalten werden muss. Wie schon erwähnt, haben wir die Temperatur desselben in den meisten Fällen durch einen ziemlich rasch fließenden Strom von Wasser auf  $15,5^{\circ}$  mittelst einer sehr einfachen, in der Figurentafel ausgelassenen Vorrichtung gehalten.

Man weiss, dass es bei gewisser Anordnung des Meyer'schen Verfahrens schwierig ist zu entscheiden, wann das Luftverdrängungsexperiment abgeschlossen ist. Dies trifft niemals beim Arbeiten nach unserer Methode ein. Sobald die Quecksilberkuppe in *M* einmal richtig eingestellt ist, steht das Differentialmanometer für Minuten unbeweglich, bis endlich eine sehr langsame Contraction des Volumens eintritt, welche durch eine allmähliche Diffusion des Chloriddampfes in die kälteren Theile des Röhrensystems bedingt ist. Infolge der Genauigkeit und Unzweideutigkeit der Resultate wagen wir die Methode auch für niedrigere Temperaturen zu empfehlen; das Princip der Temperaturmessung eignet sich für Bestimmungen bei jedem beliebigen Wärmegrad.

#### 4. Darstellung des Chlorids.

Da das von uns benutzte Verfahren zur Bereitung von reinem Material für die Dampfdichtebestimmung einer allgemeinen Anwendung fähig ist und in einigen Fällen — z. B. wenn es sich um Chlorberyllium handelt, mit dem wir zunächst experimentirten, um nachher verschiedene andere Chloride in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen — das einzige Mittel sein dürfte, absolut reines Chlorid zu bekommen, so geben wir Fig. 2, Tafel I eine Skizze des von uns zur Darstellung von Chlorberyllium benutzten Apparats.

In ein Platinröhrchen von 5 Mm. Durchmesser, in dessen Mitte ein eingeschobenes Platinnetzchen eine Scheidewand bildet, bringen wir links 5—6 Mgrm. des Metallpräparats und bereiten darin das Chlorid durch Erhitzen in trockenem Chlorwasserstoff. Dieses Gas entwickeln wir nach Davy's Vorgang durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf ein Stück sublimirten Salmiaks. Zur Erzeugung eines constanten Stroms von Chlorwasserstoff benutzen wir

#### 14 Nilson u. Pettersson: Ueber ein neues, mit exacter

den in der Fig. 2 abgebildeten, von Dr. Norblad in Stockholm construirten, äusserst zweckmässigen Gasentwicklungsapparat, der wohl in den Laboratorien eine allgemeine Anwendung bald finden wird, besonders nachdem Dr. H. Geissler Nachf. Frans Müller in Bonn solche Apparate in eleganter Ausführung und zu billigem Preise anfertigt.<sup>1)</sup> Der erzeugte Strom des Gases, welcher in diesem Apparate beliebig lange mit constanter Geschwindigkeit entwickelt werden kann, passirt zuerst in dem mit dem Apparate verbundenen, auch als Glashahn dienenden Rohraufsatz eine Schicht concentrirte Schwefelsäure, dann der Vorsicht halber noch eine Trockenröhre mit Phosphorsäureanhydrid, kommt so in das erwähnte Platinröhrchen, worin das gläserne Gasleitungsrohr dicht eingeschoben und von einem etwas weiterem Rohr von schwerschmelzbarem Glas umgeben ist. Hinter diesem Erhitzungsrohr ist ebenfalls ein U-Rohr mit Phosphorsäureanhydrid eingeschaltet und danach der bekannte, mit Wasser gefüllte Schiff'sche Apparat angebracht. Enthält das Metallpräparat, wie es der Fall ist mit Beryllium, hygroskopische Feuchtigkeit, so treibt man dieselbe zuerst durch geeignete Erhitzung in trockner Luft oder einem anderen trocken, indifferenten Gase aus. Um danach jede Spur von Luft aus dem Apparate zu verdrängen, lässt man einen mässigen Strom von Chlorwasserstoff mehrere Stunden durch den Apparat streichen, bis das Gas vom Wasser im Schiff'schen Rohre vollständig absorbiert wird. Dann erhitzt man mit einer kleinen Flamme die Stelle des Platinröhrchens, wo das Metall sich befindet, und das dabei generirte Chlorid — Beryllium wird bei gewöhnlicher Temperatur von Chlorwasserstoffgas nicht verändert — kann durch Reguliren des Erhitzens und Mässigen des Gasstroms ohne Schwierigkeit in das rechte Ende des Platinröhrchens hinein sublimirt werden und setzt sich dort in kleinen, weissen Nadeln ab, die zu einer wasserhellen Flüssigkeit ohne den geringsten Stich ins Gelbliche geschmolzen werden können. Die Verunreinigungen des Metallpräparats (Beryllerde etc.) bleiben

<sup>1)</sup> Siehe das Preisverzeichnis der Firma, Bonn, Frühjahr 1885. Nr. 495.

unverändert bei der Scheidewand zurück. Nachdem freier Wasserstoff sich nicht mehr im Schiff'schen Apparate ansammelt, verdrängt man das Chlorwasserstoffgas durch einen Strom von trockner, kalter Luft, nimmt das Platinröhrchen aus dem Erhitzungsrohr heraus, schiebt rasch ein genau passendes Platinhülschen über den Theil des Platinrohrs, worin das Chlorid sich befindet, schneidet denselben (etwa 20 Mm.) mit einer Scheere ab; giebt dem dadurch abgeplatteten Röhrchen mit einer Zange eine abgerundete Form und hat somit die zu untersuchende Substanz, ohne dass die Feuchtigkeit der Luft merkbar einwirken kann, in einigen Augenblicken ins Platineimerchen eingeschlossen. Dasselbe wird endlich in ein kleines mit Kork luftdicht geschlossenes Glasrohr unverzüglich eingelegt und genau gewogen. Nach Beendigung der Dampfdichtebestimmung schüttelt man das Eimerchen aus dem Platinreservoir heraus; es wird gereinigt und im Einwägungsrohre zurückgewogen und mithin ist die Quantität des darin eingeschlossenen und zur Bestimmung angewandten Chlorids bekannt. Zur Controlle misst man auch den im Schiff'schen Apparate angesammelten und mit der verbrauchten Metallquantität äquivalenten Wasserstoff genau ab. In Bezug auf die Beweise für die Reinheit des so gewonnenen Chlorids können wir auf unsere früheren Abhandlung verweisen.<sup>1)</sup>

### 5. Dampfdichte des Chlorberylliums.

In der folgenden Tabelle theilen wir die Resultate der Temperatur- und Dampfdichtebestimmungen mit, welche wir nach der oben beschriebenen Methode zunächst mit Chlorberyllium anstellten. Die ersten drei Versuche sind mit dem Perrot'schen Ofen allein ausgeführt; bei dem letzten Versuche wünschten wir die Temperatur so hoch zu steigern, als das Porzellanrohr überhaupt vertragen konnte und erreichten dies, wie schon erwähnt, einfach durch Einblasen von comprimierter Luft mittelst Schlösing's Gebläse ringsum das Porzellanrohr in die Ausströmungsöffnung des Gasbrenners.

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 17. 987. (1884).

Tabelle 1.

Ver- such	Temperaturbestimmung			Dampflichtbestimmung			
	Ver- drängtes Gasvol. W	Temp. des Mess- rohrs t	Berechn. Ver- suchs- temp. s	Einge- wogenes Chlorid Grm.	Ver- drängtes Gasvol. Ccm.	Temp. des Mess- rohrs t	Gefund. Dampf- dichte Luft = 1
	Com.						
I	95,79	22,5°	1080°	0,0384	10,050	22,5°	2,684
II	97,98	27,5 <sup>1)</sup>	1115	0,0443	12,948	15,5 <sup>1)</sup>	2,770
III	95,18	15,5	1184	0,0343	9,827	15,5	2,824
IV	99,06	15,5	1502	0,0306	8,974	15,5	2,791
Mittel							2,770

Stellen wir nun diese Resultate mit den früher bei niedrigeren Temperaturgraden von uns gewonnenen zusammen, so ergibt sich deutlich die eigenthümliche Variation der Molekulargrösse des Berylliumchlorids mit der Temperatur:

Tabelle 2.

	Ver- such	Ver- suchs- temp.	Dampf- dichte Luft = 1	
In Verbrennungs- ofen <sup>2)</sup>	1	490°	6,7	Langsame Vergasung Bestimmung unsicher
	2	520	4,174	
	3	589	3,087	Normaler Verlauf des Versuchs.
	4	587	3,081	
	5	604	3,090	
	6	686	2,853	
	7	720	2,926	
	8	745	2,753	
	9	812	2,798	
In Perrot's Ofen	I	1080	2,684 <sup>3)</sup>	
	II	1115	2,779	
	III	1184	2,824	
	IV	1502	2,791	

<sup>1)</sup> In diesem Versuche wurde die Dampflichtbestimmung etwas später als die Temperaturbestimmung ausgeführt, nachdem wir den Wärme-grad des Messrohres auf den normalen oder 15,5° gebracht hatten.

<sup>2)</sup> A. a. O.

<sup>3)</sup> Siehe die untenstehende Bemerkung.

Man ersieht, dass nach einer Periode allmählicher Dissociation von  $490^{\circ}$ — $604^{\circ}$  das Chlorid bei etwa  $680^{\circ}$  vollkommenen Gaszustand erreicht, um fortan ohne Spur von Zersetzung die Molekulargröße  $\text{BeCl}_2 = 80$  zu behalten, wie durch die normale Dampfdichte 2,770 angezeigt wird. Die Bestimmungen bei  $490^{\circ}$ — $812^{\circ}$  sind in einem Verbrennungsofen nach dem früher von uns beschriebenen Verfahren erhalten. Die vier letzten Bestimmungen bei  $1080^{\circ}$  bis  $1502^{\circ}$  geben, wie man ersieht, trotz der hohen Temperatur ausserordentlich übereinstimmende Werthe; die Mittelzahl derselben ist auch mit dem aus der Formel berechneten Werthe 2,770 genau gleich. Dies verdanken wir einzig und allein der Empfindlichkeit des Differentialmanometers, welches wir als Indicator benutzen. Der Vorzug der hier beschriebenen Methode liegt darin, dass die Quecksilbersäule im Messrohr einfach zum Absperren des Gasvolumens dient, und dass der Druck gar nicht durch den Stand des Quecksilbers, sondern durch eine weit empfindlichere Vorrichtung geregelt wird. Nur bei einem einzigen Experiment liessen wir die Quecksilbersäule als Maass des Druckes dienen, indem wir in Versuch I die Dampfdichtebestimmung bei demselben Druck  $p_3$  ausführten, bei dem die Temperatur bestimmt wurde. Theoretisch ist dies ebenso richtig, da aber in diesem Falle  $p_3$  auf den herrschenden Atmosphärendruck  $p_1$  ungerechnet werden musste, so kamen dabei alle nöthigen Correctionen für Capillarität, Temperatur, Scalendilatation u. s. w. in Betracht, Umstände, welche von dem normalen Resultate unvermeidliche Abweichungen verursachten.

Stockholm, Laboratorium der K. Akademie der Landwirtschaft, den 15. August 1885.

## Untersuchungen über Isatosäure und Abkömmlinge derselben;

mitgetheilt von

E. v. Meyer.

Die von H. Kolbe entdeckte, in seiner letzten Experimental-Arbeit<sup>1)</sup> sorgfältig erforschte Isatosäure ist nach seinem Tode im hiesigen Laboratorium Gegenstand verschiedenartiger Untersuchungen gewesen, über welche auf den folgenden Blättern berichtet wird. Im Laufe derselben hat sich die Thatsache herausgestellt, dass diese Säure mit der Anthranilcarbonsäure  $C_8H_7\begin{matrix} CO \\ | \\ NCOOH \end{matrix}$  identisch ist. Der Einfachheit wegen soll der ihr von H. Kolbe gegebene Name: Isatosäure beibehalten werden.

Die erste Abhandlung liefert Beiträge zur Kenntniss des chemischen Verhaltens der Isatosäure selbst, in den beiden letzten werden Abkömmlinge derselben, und zwar Halogenderivate, sowie die methyilirte Isatosäure beschrieben: Verbindungen, welche in ihrem chemischen Verhalten der Isatosäure selbst sehr ähnlich sind.

### I. Zur Kenntniss der Isatosäure.

von

E. v. Meyer und Th. Bellmann.

Die Lösung der Frage nach der chemischen Constitution der Isatosäure bot besondere Schwierigkeiten dar, weil es nicht gelang, Salze oder Aether derselben darzustellen; somit konnte auf diesem Wege ihr Moleculargewicht nicht ermittelt werden. Die Aehnlichkeit der Säure mit der Anthranilcarbonsäure<sup>2)</sup> führte zu einem sorgfältigen Vergleich beider, welcher schliesslich die Identität derselben ergab

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 80, 467 ff.

<sup>2)</sup> Friedländer u. Wiedel, Ber. Berl. chem. Ges. 16, 2227.



(vergl. namentlich die demnächst in dieser Zeitschrift zu veröffentlichende Abhandlung über Isatosäure von G. Schmidt). Die trotz häufigem Umkrystallisiren bleibende gelbe Färbung der aus Isatin hervorgegangenen Isatosäure, sowie die relativ leichtere Zersetzung dieser durch Wasser schienen für eine Isomerie derselben mit der Anthranilcarbonsäure zu sprechen.<sup>1)</sup> Dass diese mit aller Vorsicht geäusserte Annahme des Einen von uns nicht stichhaltig war, ergab sich aus folgendem Versuche: In Eisessig, in welchem Isatosäure suspendirt war, wurde unter Erwärmen salpetrige Säure eingeleitet; die nach dem Erkalten in schönen Prismen reichlich ausgeschiedene Säure war nur schwach gelblich gefärbt, nach ihrem gesammten Verhalten aber Anthranilcarbonsäure. Die salpetrige Säure hat demnach die der Isatosäure anhaftende sehr geringe Menge eines Farbstoffs zerstört, die Verbindung selbst wesentlich unverändert gelassen. In ähnlicher Weise wirken andere Oxydations-, sowie auch Reductionsmittel zerstörend auf den Farbstoff ein (vergl. G. Schmidt's Abhandlung). Die procentische Zusammensetzung des letzteren ist vermuthlich ähnlich der der Anthranilcarbonsäure, so dass die analytischen Resultate dadurch kaum beeinflusst werden.

#### Einwirkung von Benzoylchlorid auf Isatosäure.

Erhitzt man Isatosäure mit überschüssigem Benzoylchlorid zum Sieden des letzteren oder im Rohre auf 210°, so geht Kohlensäure nebst Salzsäuregas fort; aus der Lösung scheidet sich viel unveränderte Isatosäure ab, welcher Benzoylanthranil<sup>2)</sup> beigemengt ist. Durch Umkrystallisiren des Gemisches aus Aceton erhält man erstere rein;<sup>3)</sup> aus der Mutterlange setzt sich Benzoylanthranil in weissen federförmigen Krystallen ab, welche, durch absoluten Aether ge-

<sup>1)</sup> Vergl. die kurze Mittheilung dies. Jour. [2] 30, 485.

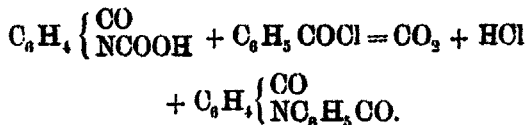
<sup>2)</sup> Vergl. Friedländer, welcher Benzoylanthranil aus Anthranil dargestellt hat, a. a. O. S. 2229.

<sup>3)</sup> 0,3155 Grm. dieser Verbindung gaben 0,682 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,097 Grm. H<sub>2</sub>O = 58,95 % C und 3,4 % H; berechnet für Isatosäure: 58,9 % C und 3,07 % H.

reinigt, bei 123° schmelzen und durch Lösen in Weingeist zu Benzoylanthranilsäure (vom Schmelzpunkte 180°) werden.

0,264 Grm. der letzteren gaben 18,4 Com. N (bei 14° und 752 Mm. Druck) = 0,01557 Grm. N = 5,98 % berechnet, 5,80 %.

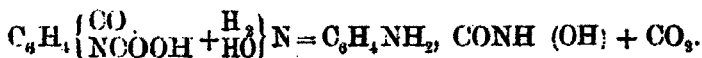
Die Entstehung des Benzoylanthranils aus Isatosäure erklärt sich ohne Weiteres aus folgender Gleichung:



### Einwirkung von Hydroxylamin und von Phenylhydrazin auf Isatosäure.

Die beiden Agentien wirken ganz analog dem Ammoniak auf Isatosäure ein: sie vereinigen sich damit unter Austritt von Kohlensäure. Die Annahme, dass vielleicht das Sauerstoffatom des Carbonyls mit 2 At. Wasserstoff des Hydroxylamins, resp. Phenylhydrazins eliminiert werde und Oxyimid  $\text{N}(\text{OH})_2$ , resp. der Complex  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H})$  an die Stelle trete, bestätigte sich nicht.

Anthraniloxyamid:  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ,  $\text{CONH}(\text{OH})$ , auch als O-Amidobenzhydroxamsäure zu bezeichnen, entsteht durch Wechselwirkung von Isatosäure und Hydroxylamin gemäss der Gleichung:



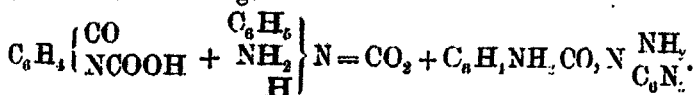
Ein Wasserstoffatom des Hydroxylamins wird durch O-Anidobenzoyl ersetzt, während 1 Mol. Kohlensäure sich von der Isatosäure ablöst. — Zur Gewinnung der Verbindung setzt man fein gepulverte Isatosäure (1 Mol.) zu einer frisch bereiteten verdünnten Lösung von Hydroxylamin (aus 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und 1 Mol. kohlensaurem Natron) und schüttelt häufig das Gemisch, aus welchem viel Kohlensäure frei wird. Dabei geht allmählig die Isatosäure in ein voluminöses, aus quadratischen Tafelchen bestehendes Magma über, welches nach etwa 5 Stunden abgesaugt und aus möglichst wenig lauwarmem Wasser umkrystallisiert wird. Selbst

bei Anwendung grösster Vorsicht zersetzt sich hierbei ein Theil der Substanz; aus dem abgekühlten Filtrat scheidet sich das Anthraniloxamid in glänzenden, schwach gelben Blättchen von 82° Schmelztemperatur ab; es wird von Alkohol, Aether, Chloroform leicht gelöst. An feuchter Luft erleidet dasselbe bald Zersetzung.

0,261 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 42,5 Ccm N. (bei 17° und 752 Mm. Druck) = 0,048798 Grm. N = 18,69 %., berechnet 18,49 %.

Anthranilamidoanilid oder o-Amidobenzoylphenylhydrazin:  $C_6H_5NH_2CO, N \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ C_6H_5 \end{array} \right.$

Diese Verbindung bildet sich sehr leicht durch Wechselwirkung gleicher Moleküle Phenylhydrazin und Isatosäure in alkoholischer Lösung:



Bei etwa 70° beginnt die Entwicklung von Kohlensäure; aus der nach Beendigung derselben erkaltenden Lösung scheiden sich schöne gelbe Nadeln ab, welche, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bei 170° schmelzen; sie sind in Chloroform wenig, in Aether sehr schwer löslich.

I. 0,212 Grm. Substanz gaben 0,536 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,116 Grm. H<sub>2</sub>O.

II. 0,424 Grm. lieferten 69,8 Ccm. N (bei 20° und 746 Mm. Druck.) = 0,078815 Grm. N.

Formel:	Berechnet:	Gefunden:
C <sub>13</sub>	68,72	68,9
H <sub>13</sub>	5,72	6,0
N <sub>3</sub>	18,50	18,48
O	—	—

Versuche, diese Verbindung mittelst Quecksilberoxyds (in Chloroformlösung) in ein den sogen. Tetrazonen analoges Product umzuwandeln, waren erfolglos.

Da die Wirkung von Ammoniak und Derivaten desselben (Anilin, Hydroxylamin, Phenylhydrazin) auf Isatosäure darin besteht, dass 1 At. Wasserstoff jener Körper gegen O-Amido-

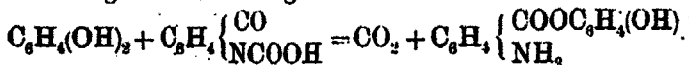
benzoyl ausgetauscht wird, so war zu erwarten, dass tertiäre Amine, welche keinen substituierbaren Wasserstoff enthalten, nicht, wie obige Verbindungen, mit Isatosäure reagiren würden. Erhitzt man letztere mit Dimethylanilin, so löst sie sich darin; beim Sieden desselben entweicht zwar Kohlensäure, jedoch der grösste Theil der Säure scheidet sich unverändert wieder aus.

Säureamide (Acetamid, Harnstoff) treten mit Isatosäure leicht in Wechselwirkung unter reichlicher Entwicklung von Kohlensäure; die Producte sind amorph, konnten bislang nicht in genügend reinem Zustande erhalten werden.

Ueber die eigenthümliche Reaction zwischen Isatosäure und Kyanäthip, welches Amid enthält, soll demnächst berichtet werden.

Versuche, Salze der Isatosäure darzustellen, sind erfolglos geblieben. Trägt man letztere, um ihr Natriumsalz zu gewinnen, in die absolut-alkoholische Lösung von Natriumäthylat ein, so verwindet dieselbe und kohlen-saures Natron scheidet sich allmählig ab; im Rückstande ist neben diesem Salze nur anthranilsaures Natron nachzuweisen.<sup>1)</sup>

Ebensowenig ist es gelungen, Aether der Isatosäure zu erhalten.<sup>2)</sup> Durch starkes Erlützen dieser Säure mit Methyl- oder Aethylalkohol entstehen in Folge der Aufnahme letzterer die entsprechenden carboxylirten Aether der Anthranilsäure. Phenol dagegen bildet, mit Isatosäure erhitzt, lediglich anthranilsaures Phenyl unter Abspaltung von Kohlensäure. (Vergl. G. Schmidt's Abhandlung über Isatosäure). Brenzcatechin verhält sich derselben gegenüber als Oxyphenol, insofern es damit anthranilsaures O-Oxyphenyl liefert, gemäss folgender Gleichung:



<sup>1)</sup> Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isatosäure bei Gegenwart von Chloroform wird wesentlich Anthranilsäureäther gebildet; der eigenthümliche Geruch des resultirenden Oeles deutet auf Beimengung einer Isocyanverbindung, vielleicht des isocyanbeuzoesauren Aethyls:  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NC})\text{COOC}_2\text{H}_5$ , dessen Entstehung aus Chloroform, uascirender Anthranilsäure und alkoholischem Kali wohl möglich ist.

<sup>2)</sup> Vergl. H. Kolbe, dies. Journ. [2] 30, 474.



Man erhitzt ein Gemisch gleicher Moleküle beider Agon-Oxyphenyls auf 120°—140°; unter Aufschäumen entweicht Kohlensäure. Das dunkle, halb feste Produkt giebt die neue Verbindung an kochendes Wasser ab, welches erkaltend sich zunächst milchig trübt, dann schöne Nadeln absetzt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser (unter Zusatz von Thierkohle) ist das anthranilsaure O-Oxyphenyl rein; es schmilzt bei 136°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Silbersolution wird davon sofort reducirt, Eisenchloridlösung dunkel gefärbt.

I. 0,251 Grm. gaben 0,680 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,117 Grm. H<sub>2</sub>O.

II. 0,2015 Grm. lieferten 11,3 Cem. N (bei 25° und 753 Mm. Druck) = 0,012486 Grm. N.

Formel:	Berechnet:	Gefunden:	
		I	II
C <sub>13</sub> 156	68,12	68,4	—
H <sub>11</sub> 11	4,80	5,04	—
N 14	6,11	—	6,21
O <sub>4</sub> 48	—	—	—

Pyrogallussäure wirkt ähnlich dem Brenzcatechin auf Isatosäure ein, jedoch ist das Produkt viel unbeständiger, die Ausbeute daher sehr gering.

### Einwirkung von Ameisensäurehydrat auf Isatosäure.

Wässrige Salzsäure und Schwefelsäure führen bekanntlich Isatosäure unter Abspaltung von Kohlensäure in Anthranilsäure über<sup>1)</sup>, concentrirte Salpetersäure in Nitroisatosäure. Wie verhalten sich die Hydrate organischer Säuren? Die eigenthümliche Wirkung von Essigsäure auf Isatosäure hat Hr. G. Schmidt studirt (s. dessen Abhandlung).

Gleiche Gewichtstheile Ameisensäurehydrat und Isatosäure wurden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen anhaltend zum gelinden Sieden erhitzt. Zunächst war keine Veränderung bemerkbar; das gleichmässige, wenn schon schwache Auftreten von Kohlensäure liess aber auf eine solche schliessen. Nach Verlauf mehrerer Stunden hat sich eine klare Lösung gebildet, welche, ausgegossen, erstarrt.

<sup>1)</sup> Vergl. dies Journ. [2] 30, 472.

Das durch Erwärmen auf dem Wasserbade von Ameisensäure befreite Produkt wurde zuerst mit siedendem Aether behandelt, welcher einen Theil desselben aufnimmt. Der Rückstand, in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform kaum löslich, kann durch viel siedenden Alkohol in Lösung gebracht werden und krystallisirt daraus in schönen Rhomboëdern.

### I. In Aether lösliche Verbindung (Formylanthranilsäure).

Die in Aether lösliche Verbindung wird, nach Verjagen desselben, aus Chloroform umkrystallisirt, woraus sie sich in haarfeinen, verfilzten Nadeln abscheidet, welche einen dicken Brei und nach dem Trocknen eine sehr leichte, unliebsam elektrische Masse bilden; sie schmilzt bei 168°, löst sich leicht in Alkohol, schwer in kaltem Benzol, auch in heissem Wasser, jedoch unter Zersetzung (s. unten).

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

I. 0,1583 Grm. gaben 0,307 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,060 Grm. H<sub>2</sub>O.

II. 0,158 Grm. lieferten 0,3159 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,0708 Grm. H<sub>2</sub>O.

III. 0,2071 Grm. lieferten 0,4168 Grm. CO<sub>2</sub> (H-Bestimmung verunglückte).

IV. 0,3254 Grm. lieferten 23,2 Cem. N (bei 19° und 757 Mm. Druck) = 0,02656 Grm. N.

V. 0,178 Grm. lieferten 12,8 Cem. N (bei 16° und 749 Mm. Druck) = 0,014132 Grm. N.

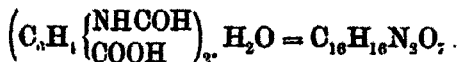
Diese Zahlen harmoniren mit der Formel: C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Berechnet:

Gefunden:

		I	II	III	IV	V
C <sub>16</sub>	55,1	54,78	54,5	54,78	—	—
H <sub>16</sub>	4,6	4,4	4,98	—	—	—
N <sub>2</sub>	8,05	—	—	—	8,15	7,95
O <sub>7</sub>	—	—	—	—	—	—

Nach ihrem Verhalten ist diese Verbindung ein Formyl-derivat der Anthranilsäure; denn sie wird leicht in Ameisensäure und Anthranilsäure zerlegt, lässt sich auch aus diesen darstellen. Nach den Analysen kann man sie als aus 2 Mol. Formylanthranilsäure und 1 Mol. Wasser bestehend betrachten:



Von Salzsäure wird diese Verbindung leicht aufgenommen, durch Eindunsten der Lösung erhält man chlorwasserstoffsäure Anthranilsäure von  $191^{\circ}$  Schmelzpunkt. — Mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, spaltet sich dieselbe in Ameisensäure, welche leicht nachzuweisen, und in Anthranilsäure, deren schwefelsaures Salz aus der concentrirten Lösung in schönen Krystallen (von  $187^{\circ}$  Schmelzpunkt) anschiesst. Dieselbe Zersetzung erfährt jene Verbindung, wenn schon sehr langsam, durch Kochen mit Wasser. Die saure Lösung scheidet, mit salpetersaurem Silber versetzt und dann mit Ammoniak neutralisirt, einen voluminösen Niederschlag ab, welcher wesentlich anthranilsaures Silber ist; kleine Mengen ameisen-sauren Silbers mögen die Ursache sein, dass dies Salz sich beim Trocknen bräunt:

0,1994 Grm. hinterliessen, gegläht 0,0896 Grm. Ag = 44,8 % Ag; das anthranilsaure Silber enthält 44,8 %.

Wird die Formylverbindung mit Wasser im Rohr auf  $130^{\circ}$ — $140^{\circ}$  erhitzt, so geht die Zersetzung weiter; ausser Ameisensäure entstehen Kohlensäure und Anilin. Destillirt man die sauer reagirende Lösung, so geht mit den Wasserdämpfen neben Ameisensäure eine (bisher nicht isolirte) Verbindung über, welche mit verdünnter Natronlauge erwärmt, Phenylcarbylamin abspaltet.

Dieselbe Verbindung, welche aus Isatosäure und Ameisensäure hervorgeht, lässt sich durch Erhitzen von Anthranilsäure und Ameisensäure darstellen; das von letzterer befreite Produkt dieser Reaction krystallisirt aus Chloroform in genau denselben haarfeinen Nadeln, deren Schmelztemperatur bei  $168^{\circ}$  beobachtet wurde. — Dass dieselbe durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge in Ameisensäure und Anthranilsäure gespalten wird, sei kurz erwähnt. — Durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid zersetzt sie sich unter Entwicklung furchtbaren Carbylamingeruchs.

## II. In Aether unlösliche Verbindung.

Der obige, nach dem Extrahiren mit Aether bleibende Rückstand wird zweckmässig in wenig concentrirter warmer

Salzsäure gelöst; nach dem Erkalten, zumal nach längerem Stehen über Kalk haben sich glänzende, vielfach gekrenzte Prismen abgeschieden: die salzsaure Verbindung der oben erwähnten Rhomboëder. Durch gelindes Erwärmen geht allmählich, durch Behandeln mit Wasser sofort die nur locker gebundene Salzsäure fort; die Prismen werden undurchsichtig, behalten aber ihre Form bei; löst man sie in kochendem Alkohol, so krystallisiren sie daraus in glänzenden Rhomboëdern.

Nach den Analysen hat diese Verbindung die complicirte Zusammensetzung:  $C_{31}H_{20}N_4O_8$ .

I. 0,1685 Grm. der bei  $110^{\circ}$ – $120^{\circ}$  getrockneten Subst. lieferten 0,4205 Grm.  $CO_2$  und 0,056 Grm.  $H_2O$ .

II. 0,188 Grm. gaben 0,4569 Grm.  $CO_2$  und 0,0658 Grm.  $H_2O$ .

III. 0,301 Grm. gaben 0,754 Grm.  $CO_2$  und 0,115 Grm.  $H_2O$ .

IV. 0,392 Grm. lieferten 35,9 Ccm. N (bei  $17^{\circ}$  und 750 Mm. Druck) = 0,641 Grm. N.

V. 0,364 Grm. lieferten 32,3 Ccm. N (bei  $15^{\circ}$  und 752 Mm. Druck) = 0,087435 Grm. N.

Formel:	Gefunden:				
	I	II	III	IV	V
$C_{31}$ 68,85	68,07	67,92	68,8	—	—
$H_{20}$ 9,7	9,7	9,99	4,2	—	—
$N_4$ 10,3	—	—	—	10,47	10,28
$O_8$ —	—	—	—	—	—

Diese Verbindung schmilzt bei  $280^{\circ}$  unter Zersetzung, ist in Wasser kaum, in kaltem Alkohol sehr wenig, ebenso in Benzol, Chloroform, Aether fast gar nicht löslich (1 Theil derselben bedarf 3330 Theile Wasser von  $15^{\circ}$ , 920 Theile absol. Alkohol von  $19^{\circ}$  zur Lösung). Von wässrigen Alkalien wird sie leicht aufgenommen. Die Lösung in verdünnter Natronlauge scheidet nach längerem Stehen ein Salz in feinen verfilzten Nadeln ab. Durch vorsichtige Zersetzung desselben mit Essigsäure erhält man eine reichliche Fällung, welche, in viel kochendem Wasser gelöst, daraus in zarten Nadeln von  $201^{\circ}$  Schmelzpunkt krystallisirt. Mangel an Material verhinderte bisher die Untersuchung dieser Verbindung.

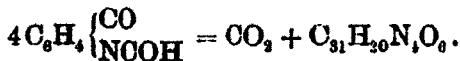


Mit concentrirter Salzsäure digerirt, löst sich der Körper:  $C_{31}H_{20}N_4O_6$  und bildet die schon beschriebene Verbindung wahrscheinlich durch Zusammentreten desselben mit 2 Mol. HCl.

0,145 Grm. der über Aetkalk gestandenen Subst. enthielten 0,01526 Grm. Cl = 10,55 %; berechnet für  $C_{31}H_{20}N_4O_6 \cdot 2HCl$  11,8 %. Der Verlust erklärt sich wohl aus der Zersetzbarkeit des Salzes.

Durch starkes Erhitzen mit concentrirter Salzsäure (im Rohre auf  $140^\circ$ ) erfährt jene Verbindung Zersetzung: unter Abspaltung von Kohlensäure (und wenig Ameisensäure) bildet sich vorzugsweise salzsaure Anthranilsäure, welche durch ihre Schmelztemperatur ( $190^\circ$ — $191^\circ$ ) und durch Ueberführung in Anthranilsäure identificirt wurde. In der Mutterlauge dieses Salzes ist neben Anilin noch ein Körper enthalten, welcher, in alkalischer Lösung erwärmt, Phenylcarbylamin abspaltet; die Isolirung des ersteren gelang nicht.

Während die Entstehung der Formylanthranilsäure (resp. der sich wie diese verhaltenden Verbindung:  $C_{16}H_{16}N_2O_7$ ) aus Isatosäure und Ameisensäure sich leicht erklärt, entzieht sich die Reaction, durch welche der Körper:  $C_{31}H_{20}N_4O_6$  gebildet wird, vorläufig einer sichern Deutung. Nimmt man als erste Produkte der Wechselwirkung von Isatosäure und Ameisensäure Formylanthranil ( $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ N(CO_2H) \end{array} \right.$ ), Wasser und Kohlensäure an, so wird aus den beiden erstern Formylanthranilsäure (resp. die Verbindung:  $C_{16}H_{16}N_2O_7$ ) entstehen, während aus 4 Mol. Formylanthranil unter Abspaltung von 1 Mol. Kohlensäure der Körper:  $C_{31}H_{20}N_4O_6$  hervorgehen kann:



Ueber die chemische Constitution desselben sind wir noch im Unklaren.

#### Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Isatosäure.

Ein Gemisch von 15 Grm. Isatosäure und 20 Grm. Fünffach-Chlorphosphor, dem 10 Grm. Phosphoroxchlorid zugefügt waren, wurde in einer Retorte mit Rückflusskühler

erwärmt; neben Kohlensäure entwich reichlich Kohlenoxychlorid, aber wenig Salzsäure. Bei 100° schäumte der Retorteninhalt auf und färbte sich allmählig roth. Das nach Aufhören der Gasentwicklung ausgegossene Product wurde nach dem Erkalten durch Absaugen von anhaftendem Phosphoroxychlorid befreit und erst mit Petroleumäther gewaschen, dann längere Zeit mit Benzol gekocht, um den Ueberschuss von Fünffach-Chlorphosphor zu beseitigen. Die zurückbleibende gelbe körnige Masse ist chlor- und phosphorhaltig; es gelang nicht, dies directe Product obiger Reaction in reinem Zustande darzustellen. Durch Behandeln mit Aethyl- resp. Methyl-Alkohol wird dasselbe unter Betheiligung dieser in krystallinische Verbindungen übergeführt, welche kein Chlor, auch nicht Phosphor enthalten. Die atomistische Zusammensetzung derselben ist zwar ermittelt, jedoch fehlen noch sichere Aufschlüsse über ihre Constitution.

Durch Kochen mit den genannten Alkoholen löst sich das gelbe Product; die durch Vermischen dieser Lösung mit viel Wasser erzeugten flockigen Fällungen werden durch längeres Erwärmen allmählig krystallinisch. Die aus verdünntem Aethyl- resp. Methylalkohol umkrystallisirten Verbindungen sind indifferent, weder mit sauren, noch basischen Eigenschaften ausgestattet.

Der mit Aethylalkohol erhaltene Körper bildet schön ausgebildete, zugespitzte Nadeln, welche gegen 170° schmelzen. Mit conc. Salzsäure im Rohr auf 120° erhitzt, zerlegt er sich in Anthranilsäure und Chloräthyl; andere Spaltungsproducte wurden nicht nachgewiesen. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung führte zu der Formel:  $C_{17}H_{16}N_2O_5$ :

I. 0,244 Grm. derselben gaben 0,556 Grm.  $CO_2$  und 0,126 Grm.  $H_2O$ .

II. 0,312 Grm. lieferten 0,711 Grm.  $CO_2$  und 0,156 Grm.  $H_2O$ .

III. 0,278 Grm. lieferten 19,2 Ccm. N (bei 17° und 761 Mm. Druck) = 0,02221 Grm. N.

Formel:	Berechnet:	Gefunden:		
		I	II	III
$C_{17}$ 204	61,81	62,1	62,1	—
$H_{16}$ 18	5,45	5,6	5,52	—
$N_2$ 28	8,48	—	—	8,05
$O_5$ 80	—	—	—	—

Die mittelst Methylalkohols gewonnene Verbindung, in kleinen Nadeln von  $210^{\circ}$  Schmelztemperatur krystallisirend, hat nach der Analyse die Zusammensetzung:  $C_{16}H_{16}N_2O_5$ .

I. 0,221 Grm. derselben gaben 0,4875 Grm.  $CO_2$  und 0,097 Grm.  $H_2O$ .

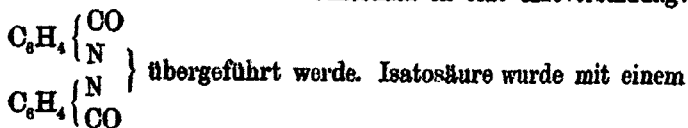
II. 0,187 Grm. lieferten 10,8 Com. N (bei  $17^{\circ}$  u. 760 Mm. Druck) = 0,0123 Grm. N.

Formel:	Berechnet:	Gefunden:	
		I	II
$C_{16}$ 192	60,7	60,2	—
$H_{16}$ 16	5,05	4,9	—
$N_2$ 28	8,85	—	8,98
$O_5$ 80	—	—	—

Die Zusammensetzung obiger Verbindungen scheint darauf hinzuweisen, dass die diesen beiden zu Grunde liegende Stammsubstanz nach der Formel:  $C_{15}H_{14}N_2O_5$  zusammengesetzt ist. Die so wünschenswerthe Ausführung weiterer Versuche mit jenen Körpern scheiterte an der Schwierigkeit ihrer Beschaffung; die Ausbeute daran ist sehr gering und schwankend (je nach den Versuchsbedingungen).

#### Einwirkung von Chlorkalk auf Isatosäure.

Diese Reaction wurde bei Ausschluss von Wasser untersucht; wir hielten für möglich, dass aus Isatosäure nascirendes Anthranil durch den Chlorkalk in eine Azoverbindung:



grossen Ueberschuss von Chlorkalk, welcher in Chloroform suspendirt war, zusammengebracht. Unter Erwärmung und Färbung beginnt sofort die Wechselwirkung; man filtrirt bald ab und übergiesst den Rückstand noch einmal mit Chloroform, welches nach einiger Zeit zu dem ersten Filtrate gebracht wird. Der Rückstand enthält viel kohlen-sauren Kalk, aber auch organische Producte, welche nicht isolirt werden konnten. Die von dem Chloroform aufgenommene Substanz wird in Aceton gelöst und durch Zusatz von Petroleumäther daraus gefällt. Sie krystallisirt in kleinen,

spitzen Nadeln, schmilzt bei 240°, löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Benzol. Dieselbe ist isomer mit der Isatosäure.

I. 0,179 Grm. derselben gaben 0,396 Gram CO<sub>2</sub> und 0,055 Grm. H<sub>2</sub>O.

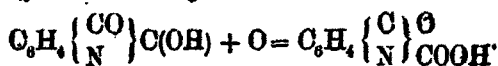
II. 0,314 Grm. lieferten 23,3 Ccm. N (bei 21° und 759 Mm. Druck) = 0,02649 Grm. N.

Formel:	Berechnet:	Gefunden:	
		I	II
C, 96	58,76	58,77	—
H, 5	3,3	3,41	—
N 14	8,6	—	8,44
O, 48	—	—	—

Von der gleich zusammengesetzten Isatosäure unterscheidet sich die obige Säure durch ihre leichte Löslichkeit in den genannten Flüssigkeiten, ferner durch ihr Verhalten zu Ammoniak, welches dieselbe löst, ohne Anthranilamid zu bilden. Salzsäure fällt aus dieser Lösung eine andere Säure, welche noch nicht bei 260° schmilzt. Wegen Mangels an Material konnte die letztere nicht näher untersucht werden.<sup>1)</sup>

Welche Umwandlungen der grössere Theil der Isatosäure bei der Wechselwirkung mit Chlorkalk erfahren hat, das konnte leider nicht festgestellt werden.

Die Bildung der Isatosäure aus dem Isatin lässt sich, nachdem dieselbe als Anthranilcarbonsäure erkannt ist, durch folgende Gleichung erläutern:



In Folge der Oxydation geht das Oxymethin C(OH) des Isatins in Carboxyl CO(OH) über, welches mit dem Stickstoffatom in Verbindung bleibt; die eine hierbei frei werdende Affinität des letzteren sättigt sich mit der des Carbonyls.

<sup>1)</sup> Eine mit wenig Substanz ausgeführte Kohlenstoffbestimmung derselben führt auf die Zusammensetzung C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>: C gefunden 53,1, berechnet 53,04%. Eine Verbindung dieser Zusammensetzung enthält die Elemente eines Mol. Wasser mehr, als Isatosäure.

Angesichts des Verhaltens von Isatin gegen Chromsäure war es von Interesse, die Oxydation des Acetylisatins mittelst dieser Säure unter gleichen Bedingungen zu erforschen. Ist dasselbe ein Derivat des hypothetischen Pseudoisatins, nämlich:  $C_8H_4 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ N(CH_2CO) \end{array} \right\} CO$ , so wird voraussicht-

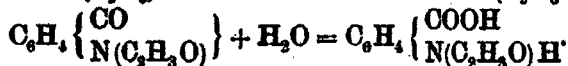
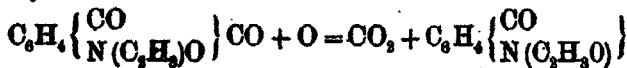
lich die Reaction einen andern Verlauf nehmen, als wenn es sich vom Isatin ableitete. In der That wird aus dem Acetylisatin, von welchem 35 Grm. mit 70 Grm. Chromsäure und 200 Grm. Eisessig in derselben Weise behandelt wurden, wie Isatin behufs Gewinnung von Isatosäure, reichlich Kohlensäure abgespalten. Aus dem mit dem gleichen Volum Wasser vermischten Producte schieden sich allmählig silberglänzende Blättchen ab, welche als Acetylanthranilsäure erkannt wurden; sie schmolzen, aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, bei 180°.

I. 0,491 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,956 Grm.  $CO_2$  und 0,220 Grm.  $H_2O$ .

II. 0,328 Grm. lieferten 22,4 Ccm. N (bei 15° und 741 Mm. Druck) = 0,02558 Grm. N.

Berechnet:	Gefunden:
C, 60,33	60,48
H, 5,08	5,36
N 7,82	7,91
O, —	—

Muthmasslich ist zunächst aus dem Acetylisatin, unter Ablösung eines Carbonyls als Kohlensäure, Acetylanthranil entstanden, welches durch Aufnahme eines Mol. Wasser Acetylanthranilsäure liefert:



So erweist sich denn das Acetylisatin durch sein Verhalten bei der Oxydation als eine Verbindung; welche dem Isatin nicht analog constituirt ist.

Leipzig, im November 1885.

## II. Ueber die Halogenderivate der Isatosäure;

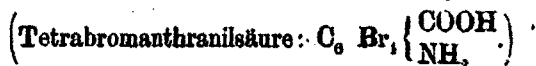
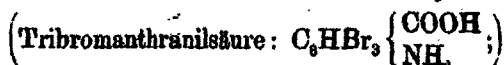
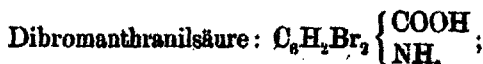
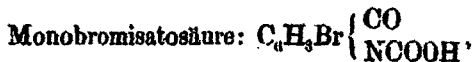
von

Robert Dorsch.

Im Anschluss an Hermann Kolbe's letzte, unvollendete Experimentaluntersuchung über Isatosäure,<sup>1)</sup> die bekanntlich den Zweck hatte, die chemische Constitution des Isatins aufzuklären, wurden auf Veranlassung des Herrn Professor E. von Meyer mehrere Versuchsreihen ausgeführt. Auf seine Anregung ist auch die nachfolgend mitgetheilte Arbeit in Angriff genommen worden.

Da sich in diese Säure an Stelle eines Wasserstoffatoms mit Leichtigkeit das Radical Nitril einführen liess,<sup>2)</sup> so war zu erwarten, dass sich durch Einwirkung der Halogene Brom und Chlor, analog dem Verhalten des Isatins zu diesen, Halogenderivate der Isatosäure bilden würden. Ferner war auf Grund der Oxydation des Isatins zu Isatosäure auch die Möglichkeit gegeben, die Halogenderivate des Isatins zu denen der Isatosäure zu oxydiren. In Folgendem sollen die zu dem Zwecke angestellten Versuche beschrieben werden.

### I. Einwirkung von Brom auf Isatosäure.



<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 80, 84—87, 124 u. 487—488.

<sup>2)</sup> Das. [2] 80, 477.

Brom wirkt, wenn auch etwas schwerer, als auf Isatin, verhältnissmässig noch sehr leicht auf Isatosäure ein und bildet unter den weiter unten genannten Bedingungen als erstes und vorwiegendes Produkt die Monobromisatosäure.

a. Fein gepulverte, in Eisessig suspendirte Isatosäure wird mit ungefähr der doppelten Gewichtsmenge Brom versetzt und eine Stunde lang auf dem Wasserbade zwischen 80° und 100° erhitzt. Schon nach kurzer Zeit bemerkt man, dass an Stelle der gelb gefärbten Isatosäure ein in schönen, weissen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirender Körper getreten ist, die Monobromisatosäure:  $C_8H_5Br \begin{cases} CO \\ NCOOH \end{cases}$

Zur vollständigen Umsetzung der Isatosäure in die Bromisatosäure erhält man das Ganze noch einige Zeit bei derselben Temperatur, jedoch muss man Sorge tragen, dass sich keine Kohlensäureblasen entwickeln, weil sonst das Produkt partielle Zersetzung erfährt und in ein anderes, weiter unten beschriebenes Bromderivat der Anthranilsäure umgewandelt wird. Nach dem Erkalten werden diese Blättchen abgesaugt, auf dem Filter mit kaltem Eisessig ausgewaschen und im Luftbade bei 80° getrocknet. Wird der noch übrige Theil der Säure aus der Mutterlauge mittelst Wasser ausgefällt, so wird die Ausbeute daran nahezu gleich der berechneten.

Die aus einem Gemisch von gleichen Theilen absolutem Alkohol und Aceton umkrystallisirte Verbindung schmilzt unter Zersetzung zwischen 270° und 275°. Sie ist ziemlich löslich in Aceton, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, nicht löslich in Wasser, Chloroform Aether und Benzol.

Die Analyse gab nachstehende Werthe:

I. 0,5990 Grm. der zunächst im Luftbad bei 60° und dann über  $H_2SO_4$  getrockneten Säure gaben durch Verbrennen<sup>1)</sup> 0,5686 Grm.  $CO_2$  (entspr. 0,2369 Grm. C) und 0,1017 Grm.  $H_2O$  (entspr. 0,0113 Grm. H.

<sup>1)</sup> Diese, sowie alle folgenden Verbrennungen halogenhaltiger Körper wurden mittelst Kupferoxyd und vorgelegter Silber- nebst Kupfer-spirale ausgeführt.

### 34 Dorsch: Ueber die Halogenderivate der Isatosäure.

II. 0,5110 Grm. derselben lieferten bei 20° und 762 Mm. Druck 26,4 Ccm. N (entspr. 0,03029608 Grm. N).

III. 0,2854 Grm. derselben gaben durch Glühen mit CaO und Fällen mit AgNO<sub>3</sub> 0,2194 Grm. AgBr (entspr. 0,09336 Grm. Br).

Diesen Zahlen zufolge hat der Körper die Zusammensetzung:  $C_6H_3Br \begin{cases} CO \\ NCOOH \end{cases}$ , welche der Monobromisatosäure zukommt.

Berechnet für $C_6H_3Br \begin{cases} CO \\ NCOOH \end{cases}$	Gefunden.		
	I.	II.	III.
$C_6 = 96 = 33,67\% C$	39,55	—	—
$H_3 = 4 = 1,65\% H$	1,89	—	—
$N = 14 = 5,79\% N$	—	5,98	—
$Br = 80 = 33,06\% Br$	—	—	32,71
$O_3 = 48 = 19,88\% O$	—	—	—
242 100,00			

b. Digerirt man in Wasser suspendirte Isatosäure mit überschüssigem Brom längere Zeit auf dem Wasserbade bei 50° bis 60°, so bemerkt man, dass sich eine Menge gelbbrauner Flocken bilden. Ist alle Isatosäure in diese Flocken umgewandelt, so saugt man dieselben ab und wäscht sie auf dem Filter mit Wasser aus. Aus einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Aceton umkrystallisirt, bildet diese Verbindung dieselben perlmutterglänzenden Blättchen wie die Bromisatosäure. Dies, ihre Löslichkeit und ihr Bromgehalt (s. u.), ferner die Thatsache, dass der Körper zwischen 270° und 275° unter Zersetzung schmilzt, lassen keinen Zweifel übrig, dass das Produkt Monobromisatosäure ist. Nur erhält man die Verbindung auf diese Weise trotz mehrfachen Umkrystallisirens nicht ganz weiss, sie ist immer etwas gelb gefärbt von anhaftendem Farbstoff, der wahrscheinlich in der Eisessiglösung bei Gegenwart des Broms zerstört oder aufgelöst wird.

#### Analyse:

0,2544 Grm. der bei 60° und über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten Substanz lieferten durch Glühen mit CaO und Fällen mit AgNO<sub>3</sub> 0,1938 Grm. AgBr (entspr. 0,0847 Grm. Br) = 33,28% Br.

Berechnet für  $C_6H_3Br \begin{cases} CO \\ NCOOH \end{cases}$  33,06% Br.



## Verhalten der Monobromisatosäure gegen Salzsäure und Ammoniak.

Das chemische Verhalten der Bromisatosäure entspricht im Allgemeinen dem der Nitroisatosäure: erstere ist gegen Wasser, Säuren etc. beständiger, als die Isatosäure.

Mit conc. wässriger Salzsäure einige Zeit gekocht, geht sie unter Abspaltung von Kohlensäure und Aufnahme der Elemente eines Moleküls Wasser in eine Bromanthranilsäure über. Die sich beim Erkalten ausscheidenden farblosen, langen Nadeln werden abgesaugt und mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen, um die mechanisch beigemengte Salzsäure zu entfernen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Säure, die keine Salzsäure in chemischer Verbindung enthält, rein; sie schmilzt bei 208°, ist sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, wird von kochendem Wasser schwer, von kaltem kaum aufgenommen. Wir haben es hiernach mit der sogenannten ( $\beta$ -)m-Brom-o-Amidobenzoëssäure (oder  $\beta$ -Brom-O-Amidobenzoëssäure<sup>1)</sup> zu thun. Es ist dieselbe Verbindung, welche Hübner, Ohly und Philipp<sup>2)</sup> durch Reduktion der Bromnitrobenzoëssäure mit Zink und Schwefelsäure und später Mecker, Hübner und Petermann<sup>3)</sup> durch Reduktion der  $\beta$ -Bromnitrobenzoëssäure mit Zinn und Salzsäure erhalten haben.

## Analyse:

0,8754 Grm. der über  $H_2SO_4$  getrockneten Säure lieferten bei 17° und 763 Mm. Druck 20,8 Cem. N (entsp. 0,02391376 Grm. N) = 6,37 % N.

Berechnet für  $C_8H_5Br \begin{cases} COOH \\ NH_2 \end{cases}$  6,48 % N.

Löst man Bromisatosäure in heissem wässrigen Ammoniak und dampft ungefähr bis zur Hälfte ein, so scheidet sich beim Erkalten ein in weissen, breiten Nadeln krystalli-

<sup>1)</sup> Vergl. Kolbe - v. Meyer, Lehrb. d. organ. Chem. 2, 374.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 143, 242.

<sup>3)</sup> Das. 149, 133.

### 36 Dorsch: Ueber die Halogenderivate der Isatosäure.

sirender Körper aus, das Amid der obigen Bromanthranilsäure:  $C_6H_3Br \begin{cases} CONH_2 \\ NH_2 \end{cases}$ .

Durch Lösen in Alkohol und Füllen mit Aether ist es sehr leicht rein zu erhalten. Es schmilzt bei  $177^\circ$ , ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, weniger leicht in Wasser und Benzol, unlöslich in Aether.

#### Analyse:

I. 0,2567 Grm. der über  $H_2SO_4$  getrockneten Substanz lieferten durch Verbrennen 0,4099 Grm.  $CO_2$  (entspr. 0,1118 Grm. C) und 0,0867 Grm.  $H_2O$  (entspr. 0,00963 Grm. H).

II. 0,3532 Grm. derselben lieferten bei  $16^\circ$  und 760 Mm. Druck 39,4 Ccm. N (entspr. 0,0453404 Grm. N).

III. 0,2176 Grm. derselben gaben durch Glühen mit CaO und Fällen mit  $AgNO_3$  0,1910 Grm. AgBr (entsp. 0,0813 Grm. Br).

Berechnet für $C_6H_3Br \begin{cases} CONH_2 \\ NH_2 \end{cases}$	Gefunden.		
	I.	II.	III.
C = 84 = 39,07 % C	39,00	—	—
H = 7 = 3,26 % H	3,36	—	—
N = 28 = 13,02 % N	—	13,007	—
Br = 80 = 37,21 % Br	—	—	37,36
O = 16 = 7,44 % O	—	—	—
215 100,00			

c. In Eisessig suspendirte Isatosäure wurde mit ungefähr der 4fachen Gewichtsmenge Brom versetzt und im Wasserbade auf  $100^\circ$  erhitzt. Dieser Versuch wurde in der Voraussetzung unternommen, dass sich hierbei eine Dibromisatosäure von der Zusammensetzung:  $C_nH_nBr_2 \begin{cases} CO \\ NCOOH \end{cases}$

bilden würde. Indessen war eine Verbindung von solcher Zusammensetzung auf diese Weise nicht zu erlangen, da wie schon oben erwähnt, Kohlensäureentwicklung eintrat. Nach ungefähr 10stündigem Erhitzen hörte die Kohlensäureentwicklung auf, und beim Erkalten schied sich ein krystallinischer Körper aus, der nach dem Absaugen aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Er krystallisirt aus seiner alkoholischen Lösung in zu Warzen vereinigten Nadeln, die bei  $226^\circ$  bis  $228^\circ$  schmelzen und bei höherer Temperatur unter partieller

Zersetzung in langen glänzenden Nadeln sublimiren. Löst man ihn in heisser Natronlauge, in der er sehr leicht löslich ist, so scheidet sich in der Kälte sein Natronsalz in kleinen Nadeln aus, versetzt man dagegen die heisse Lösung mit einer Mineralsäure, so scheidet sich sofort die reine ursprüngliche Säure wieder ab. Diese Säure ist ziemlich löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, sehr schwer in Chloroform, Benzol, Aether und Wasser. Aus allen diesen Eigenschaften und namentlich aus der folgenden Analyse der Säure ergibt sich, dass wir es mit der sogenannten p-m-Dibrom-o-Amido-benzoësäure:  $C_6H_2Br_2 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \end{cases}$  zu thun haben, derselben, welche Smith<sup>1)</sup> durch Behandeln von p-m-Dibromnitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure und Wachendorff<sup>2)</sup> sowie Greiff<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Brom auf Orthonitrotoluol erhalten haben.

Zur Feststellung ihrer Zusammensetzung dienten folgende Analysen:

I. 0,2632 Grm. der über  $H_2SO_4$  getrockneten Substanz ergaben durch Glühen mit CaO und Fällen mit  $AgNO_3$  0,3363 Grm.  $AgBr$  (entspr. 0,1431 Grm. Br) = 54,37 % Br.

II. 0,3567 Grm. derselben gaben bei 23° und 748 Mm. Druck 15,0 Ccm. N (entspr. 0,016032 Grm. N) = 4,66 % N.

Berechnet für:  $C_6H_2Br_2 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \end{cases}$  54,24 % Br und 4,75 % N.

Dampft man die essigsäure Mutterlauge der Dibromanthranilsäure in einer Schale auf dem Wasserbade bis zur Trockne ein und löst den Rückstand in Alkohol, so fällt auf Zusatz von Wasser ein in feinen, weissen Nadeln krystallisirender Körper aus, der aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt: 119° besitzt und sehr leicht unzersetzt sublimirt. Er ist sehr leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Aceton, leicht löslich in Aether und Chloroform, weniger leicht in Benzol, sehr schwer in heissem Wasser, in kaltem fast gar nicht.

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 10, 1708.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 185, 281.

<sup>3)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 13, 288.

## 38 Dorsch: Ueber die Halogenderivate der Isatosäure.

Die Analyse ergab nachstehende Werthe, die am besten mit der Zusammensetzung einer Tribromanthranilsäure übereinstimmen.

I. 0,5390 Grm. der über  $H_2SO_4$  getrockneten Substanz gaben durch Verbrennen 0,4430 Grm.  $CO_2$  (entspr. 0,12082 Grm. C) und 0,0755 Grm.  $H_2O$  (entspr. 0,0084 Grm. H).

II. 0,4981 Grm. derselben lieferten bei  $24^\circ$  und 759 Mm. Druck 18,0 Ccm. N. (entspr. 0,0201582 Grm. N).

o. III. 0,5120 Grm. derselben gaben durch Glühen mit CaO und Fällen mit  $AgNO_3$  0,7584 Grm. AgBr (entspr. 0,3227 Grm. Br).

Berechnet für $C_9H_4Br_3 \left\{ \begin{array}{l} CQH \\ NH_2 \end{array} \right.$	Gefunden.		
	I.	II.	III.
$C_r = 84 = 22,46\% C$	22,42	—	—
$H_4 = 4 = 1,07\% H$	1,56	—	—
$N = 14 = 3,74\% N$	—	4,18	—
$Br_3 = 240 = 64,17\% Br$	—	—	63,08
$O_2 = 32 = 8,56\% O$	—	—	—
374 100,00			

Da diese Säure der Analyse gemäss nicht rein, vielmehr noch mit Dibromanthranilsäure verunreinigt zu sein schien, so wurde eine neue Menge der Mutterlauge der Dibromanthranilsäure mit überschüssigem Brom versetzt und vor dem Eindampfen noch 2 Tage lang auf dem Wasserbade erhitzt. Der Rückstand wurde dann wegen seiner allzu grossen Löslichkeit in absolutem Alkohol mehrmals aus 50%igem umkrystallisirt. Die sich ausscheidenden weissen Nadeln hatten nun den Schmelzpunkt:  $115^\circ$ , sublimirten aber schon bei  $100^\circ$  in feinen, zolllangen, glänzenden Nadeln von demselben Schmelzpunkt. Die Säure schien also rein zu sein; indess, wie sich aus der folgenden Analyse ergab, stimmten Brom- und Stickstoffgehalt derselben nicht mit der Zusammensetzung der Tri-, sondern mit der der Tetrabromanthranilsäure überein.

### Analyse:

I. 0,4700 Grm. derselben lieferten durch Glühen mit CaO und Fällen mit  $AgNO_3$  0,7837 Grm. AgBr (entspr. 0,3896 Grm. Br) = 70,95% Br.

II. 0,5369 Grm. derselben gaben bei  $25^\circ$  und 761 Mm. Druck 15,7 Ccm. N (entspr. 0,0175969 Grm. N) = 3,27% N.

Berechnet für  $C_6Br_4 \begin{cases} COOH \\ NH_2 \end{cases}$  70,64 % Br und 8,99 % N.

d. Um eine Dibromisatosäure durch direkte Einwirkung von Brom auf Isatosäure zu erhalten, wurden 8 Grm. in wenig Eisessig suspendirte Isatosäure mit 6 Grm. Brom in ein Rohr eingeschlossen und 4 Stunden lang auf 100° im Wasserbade erhitzt. Aber auch auf diese Weise konnte die gewünschte Säure nicht erhalten werden; denn beim Oeffnen des Rohres entwich neben Bromwasserstoff sehr viel Kohlensäure, und an Stelle der Isatosäure und des Broms war ein in Nadelaggregaten krystallisirender Körper getreten, der sich durch Schmelzpunkt (226°—228°), Krystallform und Löslichkeit als die oben beschriebene Dibromanthranilsäure erwies.

Um zu sehen, wie weit Brom im Stande ist, in Eisessig suspendirte Isatosäure zu verändern, ob sich eine Tri- oder Tetrabromanthranilsäure bilden, oder ob die Isatosäure vollständig zersetzt werde, wurden 3 Grm. Isatosäure mit 20 Grm. Brom und ungefähr 6 Ccm. Eisessig in ein Rohr eingeschlossen. Nach 4stündigem Erhitzen im Wasserbade auf 100° war alles Brom verschwunden, aber wider alles Erwarten war keine der oben genannten Reaktionen eingetreten, es hatte sich weder eine Tri- noch eine Tetrabromanthranilsäure gebildet, noch war die Isatosäure vollständig zerstört worden, sondern an deren Stelle erschien derselbe in Nadelaggregaten krystallisirende Körper wie oben. Das überschüssige Brom konnte demnach nur mit dem Eisessig in Reaktion getreten sein. Die Krystalle wurden abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt, sie besaßen den Schmelzpunkt: 226°—228°, waren also p-m-Dibrom-o-Amido-

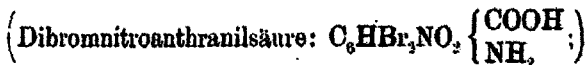
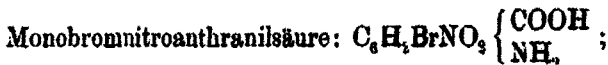
benzoësäure:  $C_6H_2Br_2 \begin{cases} COOH \\ NH_2 \end{cases}$

#### Analyse:

0,8945 Grm. der über  $H_2SO_4$  getrockneten Säure gaben beim Verbrennen 0,8498 Grm.  $CO_2$  (entspr. 0,0954 Grm. C) = 23,52 % C und 0,0569 Grm.  $H_2O$  (entspr. 0,00632 Grm. H) = 1,89 % H.

Berechnet für  $C_6H_2Br_2 \begin{cases} COOH \\ NH_2 \end{cases}$  23,48 % C und 1,89 % H.

## II. Einwirkung von Brom auf Nitroisatosaure.



Behandelt man in Eisessig suspendirte Nitroisatosaure mit überschüssigem Brom auf dem Wasserbade bei  $100^\circ$ , so beginnt nach einiger Zeit Kohlensäureentwicklung, ein Beweis, dass sich auch hierbei keine Bromnitroisatosaure, sondern vielmehr eine Bromnitroanthranilsäure bildet. Nach mehrstündigem Erhitzen hat die Kohlensäureentwicklung aufgehört, sämtliche Nitroisatosaure ist verschwunden und als Bromnitroanthranilsäure in Lösung gegangen, die sich beim Erkalten in langen, gelben Nadeln abscheidet. Die aus Aceton umkrystallisirte Verbindung besitzt den Schmelzpunkt  $272^\circ$ , beginnt aber schon unter dieser Temperatur sich zu schwärzen und theilweise zu zersetzen. Sie ist löslich in heissem Wasser, fällt beim Erkalten wieder aus, löst sich leicht in Aceton, Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Aether, nicht in Chloroform und Benzol.

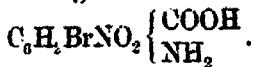
Die Analyse lieferte nachstehende Werthe:

I. 0,3993 Grm. der über  $H_2SO_4$  getrockneten Substanz gaben durch Verbrennen 0,4689 Grm.  $CO_2$  (entspr. 0,1279 Grm. C) und 0,0745 Grm.  $H_2O$  (entspr. 0,00828 Grm. H).

II. 0,2789 Grm. derselben lieferten bei  $19^\circ$  und 744 Mm. Druck 26,4 Ccm. N (entspr. 0,02969736 Grm. N).

III. 0,3043 Grm. derselben gaben durch Glühen mit CaO und Fällen mit  $AgNO_3$  0,2212 Grm. AgBr (entspr. 0,09412 Grm. Br).

Demgemäss ist die Säure Monobromnitroanthranilsäure von der Zusammensetzung:



Berechnet für	Gefunden.		
	I.	II.	III.
$C_6H_3BrNO_2 \begin{cases} COOH \\ NH_2 \end{cases}$			
C, = 84 = 32,16 % O	32,08	—	—
H, = 5 = 1,92 % H	2,07	—	—
N, = 28 = 10,78 % N	—	10,65	—
Br. = 80 = 30,65 % Br	—	—	30,93
O, = 64 = 24,52 % O	—	—	—
261	100,00		

Da beim Eindampfen der Mutterlauge der Dibromanthranilsäure zur Trockne das darin befindliche Brom noch weiter einwirkte und den Analysen zufolge Tri- resp. Tetrabromanthranilsäure bildete, so war zu erwarten, dass dies auch hier der Fall sein und sich eine Di- resp. Tribromnitroanthranilsäure bilden würde. Die essigsäure Mutterlauge der Monobromnitroanthranilsäure wurde noch mit etwas Brom versetzt und auf dem Wasserbade bis zur Trockne verdampft. Der entstandene gelblich gefärbte Rückstand wurde in Aceton gelöst, woraus sich nach längerem Stehen schöne, zu langen, breiten Nadeln aneinander gereihte, goldgelbe Blättchen abgeschieden hatten. Nachdem diese abgesaugt waren, wurde aus der Mutterlauge auf Zusatz von Wasser noch eine andere Verbindung in Form von kleinen, gelblich weissen Nadeln abgeschieden.

### a. Die Blättchen.

Die auf obige Weise erhaltenen Blättchen lösen sich leicht in Aceton, Eisessig und Alkohol, weniger leicht in Benzol, Chloroform und Aether, fast gar nicht in Wasser. Bei etwa 203° schmelzen sie, ohne sich dabei zu zersetzen, zu einem gelben, ziemlich beständigen Oel. Zur Analyse wurden diese Blättchen nochmals aus Aceton umkrystallisiert und im Luftbade bei 60° getrocknet.

#### Analyse:

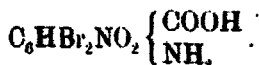
I. 0,3373 Grm. dieser Substanz lieferten bei 26° und 760 Mm. Druck 25,8 Ccm. N (entspr. 0,2862768 Grm. N) = 8,49 % N.

II. 0,3756 Grm. derselben gaben durch Glühen mit CaO und Füllen mit AgNO<sub>3</sub> 0,4186 Grm. AgBr (entspr. 0,1760 Grm. Br) = 46,86 % Br.

## 42 Dorsch: Ueber die Halogenderivate der Isatosäure.

Berechnet für  $C_6HBr_2NO_2$   $\left\{ \begin{array}{l} COOH \\ NH_2 \end{array} \right.$  3,24 % N und 47,06 % Br.

Diesen Zahlen zufolge sind diese Blättchen höchst wahrscheinlich eine Dibromnitroanthranilsäure von der Zusammensetzung:



### b. Die Nadeln.

Die aus der Mutterlauge der Dibromnitroanthranilsäure durch Fällen mit Wasser erhaltenen gelblich weissen Nadeln sind sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform und Benzol. Aus letzterem scheiden sie sich, da sie in der Wärme in bedeutend grösseren Mengen darin gelöst werden als in der Kälte, beim Erkalten in langen, weissen Nadeln ab.

Zur Analyse wurden diese Nadeln mehrmals aus Benzol umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Sie schmolzen ohne Zersetzung bei 196°, fingen aber schon unter dieser Temperatur an zu sublimiren und sich am oberen Theil des Capillarröhrchens in allerdings etwas gelblich gefärbten Nadeln wieder abzusetzen.

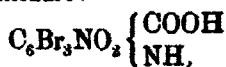
#### Analyse:

I. 0,2212 Grm. dieser Substanz gaben bei 20° und 759 Mm. Druck 13,2 Ccm. N (entspr. 0,01508232 Grm. N) = 6,82 % N.

II. 0,2178 Grm. derselben lieferten durch Glühen mit CaO und Fällen mit  $AgNO_3$  0,2914 Grm.  $AgBr$  (entspr. 0,1240 Grm. Br) = 57,07 % Br.

Berechnet für  $C_6Br_3NO_2$   $\left\{ \begin{array}{l} COOH \\ NH_2 \end{array} \right.$  6,65 % N und 57,28 % Br.

Diese Zahlen stimmen mit der Zusammensetzung der Tribromnitroanthranilsäure:



überein.

Von den beiden letzt genannten Verbindungen, zum Zwecke der endgültigen Feststellung ihrer Zusammensetzung.



vollständige Analysen auszuführen, sowie einige Salze darzustellen, war in Folge der unzureichenden Menge des Materials nicht möglich. Dasselbe gilt bezüglich jener beiden Verbindungen, welche durch Eindampfen der essigsäuren Mutterlauge der Dibromanthranilsäure entstanden waren.

Dass aber Brom in der Mutterlauge der Dibromanthranilsäure und Monobromanthranilsäure noch weiter auf die letzteren einwirkt und die beiden noch vertretbaren Wasserstoffatome zu ersetzen vermag, kann wohl nur mit der Annahme erklärt werden, dass Eisessig mit dem in ihm gelösten Brom und Bromwasserstoff ein Additionsprodukt bildet, und dass dann das letztere, wenn es gezwungen ist zu verdampfen, eine bromübertragende Wirkung ausübt. Wir haben bereits oben gesehen, dass Brom trotz vermehrten Druckes nicht im Stande ist, in Eisessig suspendirte Isatosaure weiter umzuwandeln, als bis zur Dibromanthranilsäure, wir haben aber auch gesehen, mit welcher Leichtigkeit und in welcher Menge Brom von Eisessig aufgenommen wird. Es ist daher sehr leicht möglich, dass Eisessig auch bei gewöhnlichem Druck, jedoch bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade mit Brom und Bromwasserstoff zusammen letztere zu assimiliren und mit ihnen das von Hell und Mühlhäuser<sup>1)</sup> beschriebene Additionsprodukt zu bilden vermag. Aehnlich wie dieses im Stande ist, Eisessig mit Leichtigkeit in gebromte Essigsäure überzuführen, so wird es wohl auch, hier allerdings erst beim Verdampfen, die Bildung oben genannter Substitutionsprodukte der Anthranilsäure veranlassen. Es übt also eine ähnliche Wirkung auf den in ihm gelösten resp. suspendirten Körper aus, wie das Dreifach-Chlorjod, dessen chlortübertragende Wirkung genugsam bekannt ist.

---

Aus allen diesen Versuchen über die Einwirkung von Brom auf Isatosaure und Nitroisatosaure geht hervor, dass das eine Wasserstoffatom der Isatosaure (und zwar das in Metastellung zum Carbonyl befindliche) sehr leicht durch

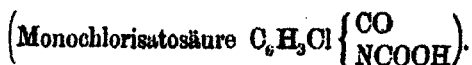
---

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 11, 241 u. 12, 735.

#### 44 Dorsch: Ueber die Halogenderivate der Isatosäure.

Brom zu ersetzen ist. Ist indessen dieses eine Wasserstoffatom schon durch Brom oder auch ein anderes Radikal, z. B. Nitryl, vertreten, so ist es, obgleich die Monobromisatosäure beständiger ist, als die Isatosäure, doch nicht möglich, noch ein Bromatom einzuführen, da jedenfalls die Bedingungen, unter denen Brom eintritt, zugleich die Bedingungen aufheben, die zum Fortbestehen der Säure nöthig sind.

### III. Einwirkung von Chlor auf Isatosäure.



Wie Chlor erst unter Zuhilfenahme von Wärme und Sonnenlicht auf Isatin reagirt, — im Gegensatz zu Brom, das schon bei gewöhnlicher Temperatur und im Dunkeln mit Isatin ein Bromisatin erzeugt, — so wirkt auch Chlor bedeutend schwieriger als Brom auf Isatosäure ein und verwandelt dieselbe nur partiell in Chlorisatosäure.

Isatosäure wurde in Chloroform suspendirt, das Ganze am Rückflussekühler bis zum Siedepunkt des Chloroforms erhitzt, und dann bei Sonnenlicht trocknes Chlor eingeleitet. Nach eintägigem Erhitzen und Einleiten wurde das Chloroform auf dem Wasserbade verjagt, und der Rückstand aus Aceton umkrystallisirt. Die ausgeschiedenen Krystalle bestanden theils aus gelben Prismen (Isatosäure), theils aus rechteckigen Blättchen (Chlorisatosäure s. w. u.), welche unter Zersetzung zwischen 245° und 248° schmolzen. Man hatte es also mit einem Gemisch dieser beiden Säuren zu thun.

### Oxydation der Halogenderivate des Isatins zu denen der Isatosäure.

Da es nicht möglich war, die zweifach substituirten Halogenderivate der Isatosäure durch direkte Einwirkung

der Halogene auf diese Säure herzustellen, so wurde versucht, dieselben durch Oxydation der Halogenderivate des Isatins zu erlangen. Diese Oxydationen wurden in der Hauptsache nach Kolbe's vortrefflicher Methode<sup>1)</sup> ausgeführt, nur brauchte man infolge der grösseren Beständigkeit der gebromten und gechlorten Isatosäuren nicht mit so grosser Vorsicht zu Werke zu gehen, wie bei der Oxydation des Isatins zu Isatosäure. Folgendes Verfahren wurde bei den gebromten und gechlorten Isatinen angewandt:

Fein gepulvertes Brom-, Dibrom-, Chlor- oder Dichlorisatin (je 10 Grm.) wurde in einer Kochflasche mit einer entsprechend der Vorschrift Kolbe's berechneten Menge Eisessig (90, 60, 120 oder 60 Grm.) übergossen und in einer Kältemischung abgekühlt, bis der Eisessig anfang, an den Wänden der Kochflasche zu erstarren. Sodann wurde der Kolben herausgenommen, die ganze berechnete Menge Chromsäure (15, 10, 20 oder 15 Grm.) hineingeschüttet, und nach mehrmaligem Umschwenken das Gefäss wieder in die Kältemischung gebracht. Dieses Umschwenken wurde noch einige Male wiederholt, bis der ganze Inhalt erstarrt war. Nach 12stündigem Stehenlassen in der sich allmählich bis zur Zimmertemperatur erwärmenden Kältemischung stellte man das Gefäss mit dicklichem Inhalt zunächst eine Zeit lang in Wasser von 40°–50° und schliesslich noch einige Stunden in solches von 60°–70°. Durch Eingiessen des erkalteten Produktes in stark verdünnte kalte Schwefelsäure schied sich stets ein sandiges, gelbes Krystallpulver ab, welches nach dem Absaugen und Auswaschen mit kaltem Wasser aus einem Gemisch von gleichen Theilen absolutem Alkohol und Aceton umkrystallisirt wurde. Die auf diese Weise erhaltenen Halogenderivate der Isatosäure waren völlig rein und konnten nach dem Trocknen im Luftbad bei 60°–80° und dann über Schwefelsäure direkt zur Analyse verwandt werden.

---

<sup>1)</sup> Dies Journ. [2] 30, 469.

**A. Oxydation von Monobromisatin zu Monobromisatosäure.**

Aus Isatin und Bromwasser dargestelltes Bromisatin wurde in der oben angegebenen Weise oxydirt, und das entstandene sandige, gelbe Krystallpulver aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton umkrystallisirt. Es schieden sich dieselben perlmutterglänzenden Blättchen aus wie bei der Einwirkung von Brom auf Isatosäure. Sie schmolzen unter Zersetzung zwischen 270° und 275°.

**Analyse:**

0,8585 Grm. der Säure lieferten bei 16° und 749 Mm. Druck 17,6 Ccm. N (entspr. 0,0202188 Grm. N) = 5,70 % N.

Berechnet für  $C_8H_5Br \begin{cases} CO \\ NCOOH \end{cases}$  5,78 % N.

Zur Controle wurde die auf diese Weise erhaltene Monobromisatosäure durch Behandeln mit Salzsäure noch in die ( $\beta$ )-m-Brom-o-Amidobenzoësäure von 208° Schmelztemperatur übergeführt. Diese Säure ist also vollkommen identisch mit der oben beschriebenen, — nur ist die durch Oxydation von Bromisatin erhaltene Bromisatosäure etwas gelb gefärbt von anhaftendem Farbstoff, was aber auf die Zusammensetzung nicht von Einfluss ist.

**B. Oxydation von Dibromisatin zu Dibromisatosäure.**

In Eisessig gelöstes Bromisatin wurde nach der Methode von Baeyer und Oekonomides<sup>1)</sup> durch 20stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade mit überschüssigem Brom in Dibromisatin übergeführt. In obiger Weise oxydirt liefert dasselbe ein gelbrothes, sandiges Krystallpulver, welches aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton in zusammengesetzten Prismen von fleischrother Farbe krystallisirt.

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 15, 2098.

# Dorsch: Ueber die Halogenderivate der Isatosaure. 47

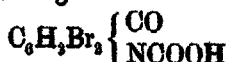
## Analyse:

I. 0,9265 Grm. der zunächst bei 60°—80° und hernach über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten Säure gaben 0,3596 Grm. CO<sub>2</sub> (entspr. 0,09845 Grm. C) und 0,0832 Grm. H<sub>2</sub>O (entspr. 0,0037 Grm. H).

II. 0,4680 Grm. derselben lieferten bei 17° und 751 Mm. Druck 17,6 Cem. N (entspr. 0,02015016 Grm. N).

III. 0,3805 Grm. derselben gaben durch Glühen mit CaO und Fällen mit AgNO<sub>3</sub> 0,3109 Grm. AgBr (entspr. 0,1654 Grm. Br).

Das Oxydationsprodukt ist demgemäss Dibromisatosaure von der Zusammensetzung:



Berechnet für	Gefunden.		
	I.	II.	III.
$\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \begin{cases} \text{CO} \\ \text{NCOOH} \end{cases}$			
C = 96 = 29,91 %	30,08	—	—
H = 3 = 0,94 %	1,18	—	—
N = 14 = 4,36 %	—	4,37	—
Br = 160 = 49,84 %	—	—	50,24
O = 48 = 14,95 %	—	—	—
321			

Diese Dibromisatosaure schmilzt bei 255° und zersetzt sich, falls sie weiter erhitzt wird.

Sie ist ziemlich löslich in Eisessig und Aceton, schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Aether und unlöslich in Wasser.

## Verhalten der Dibromisatosaure gegen Salzsäure und Ammoniak.

Die Dibromisatosaure ist, was ihr chemisches Verhalten Säuren und Basen gegenüber anbelangt, noch beständiger als die Monobromisatosaure, verhält sich aber im Uebrigen dieser ganz analog.

Erst wenn sie längere Zeit mit conc. Salzsäure gekocht wird, geht sie unter Abspaltung von Kohlensäure und Aufnahme der Elemente eines Moleküls Wasser in eine Dibrom-anthranilsäure über. Die entstandenen, gelblich gefärbten Nadeln werden abgesaugt, längere Zeit mit kaltem Wasser

## 48 Dorsch: Ueber die Halogenderivate der Isatosaure.

gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet sich derselbe in Nadelaggregaten krystallisirende Körper, den wir oben durch längere Einwirkung von Brom auf Isatosaure direkt erhalten haben. Er schmilzt zwischen  $226^{\circ}$  und  $228^{\circ}$ , stimmt also hiernach, sowie dem Bromgehalte (s. u.) zufolge mit der p-m-Dibrom-o-Amidobenzoësäure überein und giebt deshalb Aufschluss über die Function der beiden Bromatome in der ursprünglichen Dibromisatosaure.

### Analyse:

0,3152 Grm. der über  $H_2SO_4$  getrockneten Säure lieferten durch Glühen mit CaO und Füllen mit  $AgNO_3$  0,3900 Grm. AgBr (entspr. 0,1713 Grm. Br) = 54,34 % Br.

Berechnet für  $C_6H_2Br_2 \begin{cases} COOH \\ NH_2 \end{cases}$  54,23 % Br.

Am deutlichsten zeigt sich die Beständigkeit der Dibromisatosaure beim Behandeln mit Ammoniak. Sie löst sich nicht in heissem Ammoniak, sondern bleibt darin suspendirt und nimmt nur eine dunklere Farbe an. Erst längeres Erhitzen des Gemisches auf  $100^{\circ}$  ist im Stande, die Dibromisatosaure in das Amid der obigen Dibromanthranilsäure überzuführen, das sich dann aus dem ammoniakhaltigen Wasser, in dem es sehr schwer löslich ist, in langen, breiten, weissen Nadeln abscheidet. Es wird sehr schwer aufgenommen von allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, am leichtesten noch von Aceton und Alkohol, aus deren Gemisch es in langgestreckten, perlmutterglänzenden, klinorhombischen Tafeln krystallisirt. Bei  $196^{\circ}$ – $197^{\circ}$  schmilzt es und sublimirt unter partieller Zersetzung.

### Analyse:

I. 0,2750 Grm. der über  $H_2SO_4$  getrockneten Substanz lieferten durch Verbrennen 0,2862 Grm.  $CO_2$  (entspr. 0,0781 Grm. C) und 0,0564 Grm.  $H_2O$  (entspr. 0,0033 Grm. H).

II. 0,3538 Grm. derselben lieferten bei  $20^{\circ}$  und 760 Mm. Druck 21,3 Ccm. N (entspr. 0,02496953 Grm. N).

III. 0,1967 Grm. derselben gaben durch Glühen mit CaO und Füllen mit  $AgNO_3$  0,2521 Grm. AgBr (entspr. 0,1073 Grm. Br).

Es ist also Dibromanthranilsäureamid:



Berechnet für	Gefunden.		
$C_8H_2Br_2 \begin{cases} \text{CONH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{cases}$	I.	II.	III.
C, = 84 = 28,67 % C	28,89	—	—
H, = 6 = 2,04 % H	2,28	—	—
N, = 28 = 9,52 % N	—	9,60	—
Br, = 160 = 54,42 % Br	—	—	54,54
O = 16 = 5,44 % O	—	—	—
294 99,99			

### C. Oxydation von Monochlorisatin zu Monochlorisatosaure.

Durch in siedendem Wasser suspendirtes Isatin wurde bei Sonnenlicht 2 Tage lang trocknes Chlor geleitet, und auf diese Weise ein Gemenge von Mono- und Dichlorisatin erhalten, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem sich ersteres viel schwerer löst als letzteres, getrennt wurde. Das so isolirte Chlorisatin, welches bei 248° unter partieller Zersetzung schmolz, wurde, wie oben angegeben, zu Monochlorisatosaure oxydirt und letztere aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton umkrystallisirt. Die perlmutterglänzenden, langgezogenen, rechteckigen Blättchen der Monochlorisatosaure scheinen mit denen der Monobromisatosaure isomorph zu sein und schmelzen unter starkem Aufschäumen bei etwa 265°—268°. Sie sind schwer löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, so gut wie unlöslich in Benzol, Chloroform, Aether und Wasser.

#### Analyse:

I. 0,2959 Grm. der zunächst im Luftbade bei 60°—80°, sodann über  $H_2SO_4$  getrockneten Säure gaben durch Verbleiben 0,5265 Grm.  $CO_2$  (entspr. 0,1486 Grm. C) und 0,0630 Grm.  $H_2O$  (entspr. 0,0070 Grm. H).

II. 0,2758 Grm. derselben lieferten bei 25° und 761 Mm. Druck 17,8 Ccm. N (entspr. 0,0198818 Grm. N).

III. 0,3670 Grm. derselben gaben durch Glühen mit CaO und Fällen mit  $AgNO_3$ , 0,1960 Grm.  $AgCl$  (entspr. 0,0485 Grm. Cl).

## 50 Dorsch: Ueber die Halogenderivate der Isatosäure.

Berechnet für	Gefunden.		
$C_6H_5Cl \left\{ \begin{array}{l} CO \\ NCOOH \end{array} \right.$	I.	II.	III.
$C, = 96 = 48,61 \% C$	48,52	—	—
$H, = 4 = 2,08 \% H$	2,37	—	—
$N = 14 = 7,09 \% N$	—	7,32	—
$Cl = 35,5 = 17,97 \% Cl$	—	—	18,17
$O, = 48 = 24,30 \% O$	—	—	—
$197,5 \quad 100,00$			

### Verhalten der Monochlorisatosäure gegen Salzsäure und Ammoniak.

Die Monochlorisatosäure verhält sich gegen Salzsäure und Ammoniak der Monobromisatosäure ganz analog.

Mit conc. Salzsäure behandelt, geht erstere in die noch unbekannte Chloranthranilsäure über von 204° Schmelztemperatur. Diese Verbindung ist sehr leicht löslich in Eisessig, Aceton und Alkohol, leicht löslich in Aether, Benzol und chlorwasserstoffhaltigem Wasser, weniger leicht in Chloroform und sehr schwer in Wasser. Aus Alkohol krystallisirt sie in langen, weissen Nadeln. Ihre Lösungen besitzen sämmtlich eine gelbliche Farbe und zeigen eine, namentlich in dünnen Schichten stark hervortretende, violette Fluorescenz. Es sei hier im Voraus erwähnt, dass dies mit den Lösungen des weiter unten beschriebenen Chloranthranilsäureamids, sowie der Dichloranthranilsäure und deren Amid auch der Fall ist.

#### Analyse:

0,1887 Grm. der aus Alkohol umkrystallisirten und über  $H_2SO_4$  getrockneten Säure lieferten bei 26° und 760 Mm. Druck 13,7 Ccm. N (entspr. 0,015201:2 Grm. N) = 8,06 % N.

Berechnet für  $C_6H_5Cl \left\{ \begin{array}{l} COOH \\ NH_2 \end{array} \right. \quad 8,16 \% N.$

Löst man Chlorisatosäure in heissem Ammoniak, so bildet sich das Amid der Chloranthranilsäure, welches aus Alkohol und aus Wasser in schönen, breiten, weissen Nadeln



## Dorsch: Ueber die Halogenderivate der Isatosäure. 51

krystallisirt und bei  $172^{\circ}$  ohne Zersetzung schmilzt. Von Alkohol, Aceton und Eisessig wird es in reichlicher Menge aufgenommen, weniger von Chloroform, Aether, Benzol und Wasser.

### Analyse:

0,1934 Grm. der aus Alkohol umkrystallisirten und über  $H_2SO_4$  getrockneten Säure lieferten bei  $26^{\circ}$  und 760 Mm. Druck 88,8 Ccm. N (entspr. 0,08195648 Grm. N) = 16,52 % N.

Berechnet für  $C_6H_5Cl \begin{cases} CONH_2 \\ NH_2 \end{cases}$  16,42 % N.

## D. Oxydation von Dichlorisatin zu Dichlorisatosäure.

Das in oben angegebener Weise vom Monochlorisatin getrennte Dichlorisatin besitzt den Schmelzpunkt:  $186^{\circ}$ . Mittelst Chromsäure in Eisessiglösung oxydirt, liefert es ein orangegelbes, sandiges Krystallpulver, das, aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton umkrystallisirt, gelbe, scheinbar rhombische Prismen bildet. Diese schmelzen zwischen  $254^{\circ}$  und  $256^{\circ}$ , wobei sie sich unter Aufschäumen zersetzen. Von Aceton und Eisessig werden sie leicht aufgenommen, weniger leicht von Alkohol und Chloroform, sehr schwer von Aether und Benzol. Durch Kochen mit Wasser wird ein geringer Theil in die Dichloranthranilsäure übergeführt, was sich durch violette Fluorescenz der Flüssigkeit zu erkennen giebt.

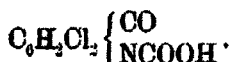
### Analyse:

I. 0,4645 Grm. der zunächst im Luftbade bei  $60^{\circ}$ – $80^{\circ}$ , sodann über  $H_2SO_4$  getrockneten Säure gaben durch Verbrennen 0,7012 Grm.  $CO_2$  (entspr. 0,1912 Grm. C) und 0,0685 Grm.  $H_2O$  (entspr. 0,0076 H).

II. 0,4884 Grm. derselben lieferten bei  $21^{\circ}$  und 755 Mm. Druck 25,9 Ccm. N (entspr. 0,02910688 Grm. N).

III. 0,4286 Grm. derselben gaben durch Glühen mit CaO und Fällen mit  $AgNO_3$  0,5268 Grm.  $AgCl$  (entspr. 0,1808 Grm. Cl).

Diesen Zahlen nach ist das Oxydationsprodukt Dichlorisatosäure von der Zusammensetzung:



Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \begin{cases} \text{CO} \\ \text{NCOOH} \end{cases}$	Gefunden.		
	I.	II.	III.
$\text{C}_6 = 96 = 41,88\% \text{ C}$	41,18	—	—
$\text{H}_3 = 3 = 1,89\% \text{ H}$	1,63	—	—
$\text{N} = 14 = 6,03\% \text{ N}$	—	6,02	—
$\text{Cl}_2 = 71 = 30,60\% \text{ Cl}$	—	—	30,78
$\text{O}_3 = 48 = 20,69\% \text{ O}$	—	—	—
232    99,99			

### Verhalten der Dichlorisatosäure gegen Salzsäure und Ammoniak.

Die Dichlorisatosäure besitzt gegen Salzsäure und Ammoniak eine grössere Beständigkeit als die Monochlorisatosäure, zeigt also genannten Reagentien gegenüber ein der Dibromisatosäure analoges Verhalten.

Durch längeres Kochen mit conc. Salzsäure geht die Dichlorisatosäure in die Dichloranthranilsäure über, welche sich nach dem Erkalten aus der salzsauren Lösung in kleinen, weissen Nadeln abscheidet. Diese Nadeln schmelzen unter partieller Zersetzung bei etwa  $222^\circ$ — $224^\circ$  und werden von allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, sehr leicht aufgenommen.

Zur Analyse wurde diese Säure aus 50%igem Alkohol umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet.

#### Analyse:

0,3882 Grm. derselben gaben bei  $20^\circ$  und 750 Mm. Druck 23,4 Ccm. N (entspr. 0,02673684 Grm. N) = 6,88% N.

Berechnet für  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \end{cases}$  6,80% N.

Digerirt man Dichlorisatosäure längere Zeit mit Ammoniak bei  $100^\circ$ , so entsteht das Dichloranthranilsäureamid, welches gleich dem Dibromanthranilsäureamid von allen Lösungsmitteln sehr schwer aufgenommen wird. Es krystalli-

sirt aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton in kurzen, breiten Nadeln, die bei 284° unter partieller Zersetzung schmelzen.

Analyse:

0,2948 Grm. der über  $H_2SO_4$  getrockneten Substanz gaben bei 24° und 760 Mm. Druck 35,6 Ccm. N (entspr. 0,08992184 Grm. N) = 13,54 % N.

Berechnet für  $C_6H_2Cl_2 \begin{cases} CONH_2 \\ NH_2 \end{cases}$ , 13,66 % N.



Dieser noch unbekannt Abkömmling des Isatins wurde nach der von Baeyer<sup>1)</sup> für das Nitroisatin angegebenen Methode hergestellt durch Behandeln der Lösung des Bromisatins in conc. Schwefelsäure mit Kalisalpeter. Der gebildete orangegelbe Körper krystallisirt aus Alkohol in zu Warzen vereinigten, unter dem Mikroskop nicht unterscheidbaren Kryställchen, die bei 237° unter partieller Zersetzung schmelzen.

Sie sind leicht löslich in Aceton und Eisessig, ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform und sehr schwer in Wasser und Aether. In kalter Natronlauge löst sich das Nitrobromisatin mit dunkelrother Farbe; diese wird aber sehr bald heller unter Abseheidung eines orangegelben Niederschlages. Erhitzt man dagegen die Natronlauge mit dem Niederschlag bis zum Kochen, so löst sich letzterer wieder mit derselben dunkelrothen Farbe wie oben auf und fällt auch nach dem Erkalten und bei längerem Stehen nicht wieder aus.

analyse:

I. 0,2795 Grm. der aus Alkohol unkrystallisirten und über  $H_2SO_4$  getrockneten Substanz gaben durch Verbrennen 0,3656 Grm.  $CO_2$  (entspr. 0,0997 Grm. C) und 0,0852 Grm.  $H_2O$  (entspr. 0,0089 Grm. H).

II. 0,2985 Grm. derselben lieferten bei 25° und 730 Mm. Druck 27,2 Ccm. N (entspr. 0,0808416 Grm. N).

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 12, 1312.

## 54 Dorsch: Ueber die Halogenderivate der Isatosaure.

III. 0,2901 Grm. derselben gaben durch Glühen mit CaO und Fällen mit AgNO<sub>3</sub> 0,1955 Grm. AgBr (entspr. 0,0832 Grm. Br).

Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> Br	CO   NCOH	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C <sub>8</sub> = 96 = 35,42 %	C	35,67	—	—
H <sub>5</sub> = 5 = 1,11 %	H	1,40	—	—
N <sub>2</sub> = 28 = 10,37 %	N	—	10,16	—
Br = 80 = 29,52 %	Br	—	—	29,70
O <sub>2</sub> = 64 = 23,61 %	O	—	—	—
271	99,99			

Ueber die Function der Halogene in den oben erwähnten Verbindungen und die daraus gefolgerten Benennungen derselben:

Bei der Ueberführung der noch unbekanntem gebromten und gechlorten Isatosauren in die betreffenden Abkömmlinge der Anthranilsäure und ihres Amids stossen wir auf 2 bekannte Verbindungen, die ( $\beta$ -)m-Brom-o-Amidobenzoësäure und die p-m-Dibrom-o-Amidobenzoësäure. Diese beiden Verbindungen geben uns, wie schon oben angedeutet, Aufschluss über die Function der 2 Bromatome in den gebromten Isatinen und Isatosauren. Wir können daraus schliessen, dass das erste Bromatom, welches in das Isatin substituierend eintritt, sich zu dem Carbonyl in Metastellung, das zweite in Parastellung befindet.

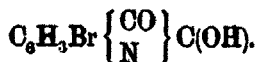
Hofmann<sup>1)</sup> hat ferner in seinen Arbeiten gezeigt, dass durch Destillation der gebromten und gechlorten Isatine mit Kalihydrat gebromte und gechlorte Aniline entstehen, und zwar erhielt er aus Monobrom- und Monochlorisatin ein Monobrom- und Monochloranilin, von welchen später nachgewiesen wurde, dass sie mit dem p-Brom- und p-Chloranilin identisch seien. Das zuerst eingetretene Brom- resp. Chloratom befindet sich demnach in Parastellung zum Stickstoff. Das zweite Bromatom kann, da es sich in Parastellung zum Carbonyl befindet, zum Stickstoff nur in Metastellung sein. — Dieser letzte Schluss steht allerdings nicht im Ein-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 33, 8 ff.

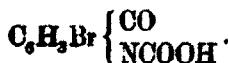
klang mit der Ansicht Baeyers,<sup>1)</sup> dass das zweite Bromatom des Dibromisatins wegen der grösseren Beständigkeit und des niedrigeren Schmelzpunktes des letzteren im Verhältniss zum Monobromisatin die Orthostellung zum Stickstoff einnehme. — Die Functionen der beiden Bromatome im Dibromisatin sind also nach obigen Erörterungen genügend bestimmt.

Weiter sprechen Hübner und Petermann<sup>2)</sup> die Annahme aus, „dass gleichartige, z. B. chemisch-negative Bestandtheile, wie Cl, Br, NO<sub>2</sub> in einer Verbindung dasselbe Wasserstoffatom oder überhaupt dieselbe chemisch-positive Einheit verdrängen.“ Diese Annahme findet sich vollkommen bestätigt bei Vergleichung der hier in Betracht kommenden Verbindungen, der m-Brom- und m-Nitroanthranilsäure einerseits, und des p-Brom- und p-Chloranilins andererseits. Wenden wir nun diese Annahme auf unsere Betrachtungen an, und übertragen wir sie von den beiden gebromten Anthranilsäuren (der m-Brom-o-Amidobenzoësäure und der p-m-Dibrom-o-Amidobenzoësäure) auf die wichtigsten in dieser Abhandlung vorkommenden Halogenverbindungen, welche weiter unten übersichtlich zusammengestellt sind, so haben wir folgende Benennungen für dieselben, falls die Stellung der Halogene in Bezug auf das Carbonyl der in Frage kommenden Verbindungen bezogen wird:

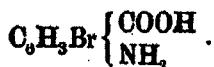
1. m-Bromisatin :



2. m-Bromisatosäure:



3. ( $\beta$ )-m-Brom-o-Amidobenzoësäure:

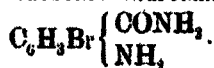


<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 15, 2098.

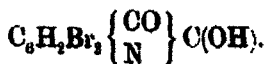
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 149, 190.

56 Dorsch: Ueber die Halogenderivate der Isatosäure.

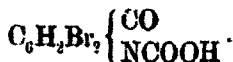
4. ( $\beta$ -)m-Brom-o-Amidobenzoësäureamid:



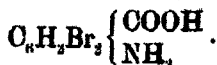
5. p-m-Dibromisatin:



6. p-m-Dibromisatosäure:



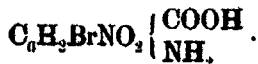
7. p-m-Dibrom-o-Amidobenzoësäure:



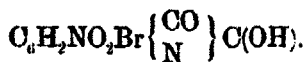
8. p-m-Dibrom-o-Amidobenzoësäureamid:



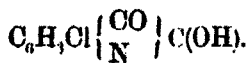
9. p-Brom-m-Nitro-o-Amidobenzoësäure:



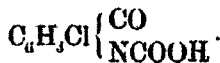
10. p-Nitro-m-Bromisatin:



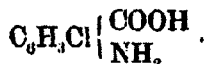
11. m-Chlorisatin:



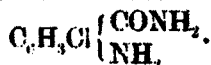
12. m-Chlorisatosäure:



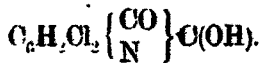
13. m-Chlor-o-Amidobenzoësäure:



14. m-Chlor-o-Amidobenzoësäureamid:



15. p-m-Dichlorisatin:



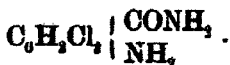
16. p-m-Dichlorisatosäure:



17. p-m-Dichlor-o-Amidobenzoessäure:



18. p-m-Dichlor-o-Amidobenzoessäureamid:



Leipzig, Chemisches Laboratorium von Panaotović.

### III. Ueber P-Methylisatosäure und einige Abkömmlinge des P-Methylisatins;

von

**W. Panaotović.**

Die Frage, ob das aus dem P-Toluidin dargestellte P-Methylisatin sich dem Isatin durchaus analog verhalte, hat die in Folgendem mitgetheilten, auf Anregung des Herrn Prof. E. v. Meyer begonnenen Versuche veranlasst.

In erster Linie wurde die Oxydation des Methylisatins in Angriff genommen. Die dadurch aus letzterem hervorgehende P-Methylisatosäure bildete den Ausgangspunkt für eine Reihe von Versuchen, welche den mit der Isatosäure von Herrn Prof. Kolbe angestellten parallel laufen. Daran schliesst sich die Untersuchung einiger Derivate des P-Methylisatins. Als Ausgangsmaterial diente mir das von P. J. Meyer<sup>1)</sup> entdeckte, nach dem Patente der Farbenfabriken Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld<sup>2)</sup> bereitete und von denselben mir freundlichst zur Verfügung gestellte P-Methylisatin, welches aus dem P-Toluy-l-p-Methylisatin durch Zersetzung mit Salzsäure hervorgeht.

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 10, 2261.

<sup>2)</sup> Das. 17, 367.

## 58 Panotović: Ueber P-Methylisatosaure und einige

Das Rohprodukt wurde zur völligen Reinigung mit verdünnter Kalilauge gekocht. Die sodann mit Salzsäure versetzte Lösung schied das nahezu reine P-Methylisatin aus, welches zweimal aus Wasser und einmal aus Alkohol umkrystallisirt, alle von P. J. Meyer beschriebenen Eigenschaften zeigte. Nur den Schmelzpunkt fand ich um 3° niedriger, als von ihm angegeben ist, nämlich bei 184° statt bei 187°.

Die Analyse des P-Methylisatins gab nachstehende Werthe:

I. 0,1990 Grm. der Verbindung gaben 0,4878 Grm. CO<sub>2</sub> = 66,84% C und 0,0784 Grm. H<sub>2</sub>O = 4,42% H.

II. 0,1577 Grm. derselben gaben bei 1° und 736 Mm. Druck 11,6 Ccm. N = 0,013969 Grm. N = 8,87% N.

Formel.	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C <sub>9</sub> = 108	67,08 % C	66,84	—
H <sub>7</sub> = 7	4,34 „ H	4,42	—
N <sub>1</sub> = 14	8,69 „ N	—	8,87
O <sub>3</sub> = 32	19,89 „ O	—	—
	161	100,00	

### Oxydation des P-Methylisatins.

P-Methylisatosaure oder P-Methylantranilcarbon-  
säure, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub> = C<sub>9</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)  $\left\{ \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{NCOOH} \end{array} \right.$

Um zu prüfen, ob sich P-Methylisatin gleich dem Isatin gegen Oxydationsmittel verhält, wurde nach Kolbe's Methode<sup>1)</sup> die Behandlung desselben mit Chromsäure unternommen. Zu diesem Zwecke wurden 10 Grm. fein gepulvertes P-Methylisatin mit 60 Grm. Eisessig vermischt und unter fortwährender Abkühlung 21 Grm. Chromsäure mit noch 60 Grm. Eisessig portionsweise zugefügt. Bei dieser Operation ist jede Spur von Feuchtigkeit zu vermeiden und darauf zu achten, dass die Temperatur von 40° nicht über-

<sup>1)</sup> Dies Journ [2] 30, 84 u. 469.



schritten wird. Nach jedesmaligem Einbringen von Chromsäure scheiden sich braune Flocken ab, welche sich am Boden des Gefäßes als breiige Masse ansammeln. Hat man die ganze Menge der Chromsäure zugefügt, so lässt man den Kolben 12 Stunden lang in Eiswasser stehen, erwärmt hierauf den Kolbeninhalt zwei Stunden lang auf 40° und danach auf 70°. Die ganze Masse wird dann in mit Schwefelsäure versetztes Wasser gegossen, wodurch die Abscheidung eines sandigen, gelben Krystallpulvers erfolgt. Die Ausbeute betrug 90% des angewandten Methylisatins.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol war das Produkt vollkommen rein und stellte blassgelb gefärbte Krystallblätter dar.

#### Analyse der erhaltenen Verbindung:

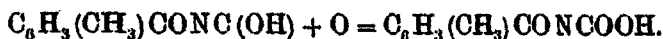
I. 0,2009 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gaben 0,4491 Grm. CO<sub>2</sub> = 60,96% C und 0,0810 Grm. H<sub>2</sub>O = 4,03% H.

II. 0,2098 Grm. derselben, aber bei 100° getrockneten Verbindung gaben 0,4682 Grm. CO<sub>2</sub> = 60,86% C und 0,0788 Grm. H<sub>2</sub>O = 1,10% H.

III. 0,3741 Grm. derselben gaben bei 10° und 744 Min. Druck 27,5 Ccm. N = 0,0821925 Grm. N = 9,06% N.

Formel:	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub> .				
C <sub>9</sub> = 108	61,02% C	60,96	60,86	—
H <sub>7</sub> = 7	3,95 „ H	4,03	4,10	—
N <sub>1</sub> = 14	7,91 „ N	—	—	8,06
O <sub>3</sub> = 48	27,21 „ O	—	—	—
	<hr/> 177			
	100,00			

Wie aus obigen Zahlen ersichtlich ist, enthält das Oxydationsprodukt des P-Methylisatins ein Atom Sauerstoff mehr als P-Methylisatin, es steht also zu diesem in gleicher Beziehung wie die Isatosäure zum Isatin. Die Reaction erfolgt demnach im Sinne der Gleichung:



Da nun die Isatosäure, wie sich jetzt bestimmt herausgestellt hat, Anthranilcarbonsäure ist, so muss man die P-Methylisatosäure als P-Methylanthranilcarbonsäure,



## 60 Panaotović: Ueber P-Methylisatosäure und einige

Die P-Methylisatosäure löst sich sehr schwer in kaltem, sowie in warmem Wasser, leichter dagegen in siedendem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Von Aceton wird sie sehr leicht aufgenommen und krystallisirt daraus in kleinen rhombischen Säulen. Bei 245° zersetzt sie sich plötzlich unter Vergrößerung ihres Volumens, schmilzt jedoch erst über 300° unter Abspaltung von Kohlensäure.

Während die Isatosäure durch Wasser und verdünnte Mineralsäuren leicht in Anthranilsäure übergeführt wird, wandelt sich die P-Methylisatosäure, selbst bei längerer Einwirkung dieser Agentien, nicht in die entsprechende Amidosäure um, ist also viel beständiger, als jene.

### Verhalten der P-Methylisatosäure gegen conc. Mineralsäuren.

#### Nitro-p-Methylisatosäure, $C_6H_2(NO_2)CH_3.CO.NCOOH.$

Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. wirkt nur langsam auf P-Methylisatosäure derart, dass ein Theil derselben in das Nitroderivat umgewandelt wird. Benutzt man aber Salpetersäure von 1,48 spec. Gew., so löst sich die P-Methylisatosäure schon in der Kälte ohne merkliche Gasentwicklung, wobei rothe Dämpfe auftreten. Als nach 12stündigem Stehenlassen sich aus der Lösung keine Krystalle abgeschieden hatten, wurde tropfenweise Wasser zugefügt, worauf Ausscheidung eines schmutzig gelb gefärbten Niederschlags erfolgte. Zweimal aus Benzol umkrystallisirt, stellte die Verbindung blassgelb gefärbte rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 175° dar.

#### Analyse der Verbindung:

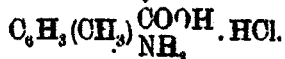
I. 0,2643 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben 0,4704 Grm.  $CO_2$  und 0,0710 Grm.  $H_2O$ .

II. 0,3998 Grm. derselben lieferten bei 17° und 746 Mm. Barom. 44 Ccm.  $N = 0,050107$  Grm.

Formel:	Berechnet.	Gefunden.	
$C_9H_8N_2O_6$		I.	II.
$C_9 = 108$	48,69 % C	48,50	—
$H_8 = 8$	2,70 „ H	2,90	—
$N_2 = 28$	12,61 „ N	—	12,53
$O_6 = 96$	16,00 „ O	—	—
	222	100,00	

Die so gebildete Nitroisatosäure löst sich schwer in kaltem, wie in warmem Wasser, leichter in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton. Durch Zink und Salzsäure wird sie unter Abspaltung von Kohlensäure in Diamidotoluylsäure übergeführt, welche nicht näher untersucht wurde.

Salzsaure P-Methylanthranilsäure,



2 Grm. P-Methylisatosäure wurden in 10 Grm. Salzsäure von 1,20 spec. Gew. suspendirt und am Rückflusskühler erwärmt. Nach kurzer Zeit begann die ganze Masse sich unter lebhafter Kohlensäureentwicklung zu lösen. Nach dem Erkalten gestand die röthlichgelbe Flüssigkeit zu einer aus langen, roth gefärbten Nadeln bestehenden Krystallmasse. Dieselbe wurde aus heissem Wasser unter Zusatz von Knochenkohle umkrystallisirt.

Analyse dieses Salzes:

I. 0,2022 Grm. der über Aetzkali getrockneten Verbindung gaben bei 20° und 744 Min. Druck 14 Ccm. N = 0,015673 Grm. N.

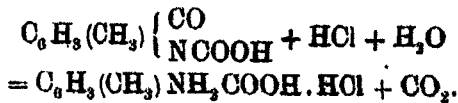
II. 0,1879 Grm. derselben gaben nach Zusatz von conc. Salpetersäure und nachherigem Füllen mit Silbernitrat 0,1103 Grm. AgCl, entsprechend 18,47 % Cl.

III. 0,2015 Grm. derselben lieferten bei gleicher Behandlung 0,1508 Grm. AgCl = 18,71 % Cl.

Formel:	Berechnet.	Gefunden.		
$C_9H_7NO_2Cl$		I.	II.	III.
$C_9 = 96$	51,20 % C	—	—	—
$H_7 = 7$	5,33 „ H	—	—	—
$N_1 = 14$	7,46 „ N	7,7	—	—
$O_2 = 32$	17,06 „ O	—	—	—
$Cl_1 = 35,5$	18,94 „ Cl	—	18,47	18,71
	187,5	100,00		

62 Panaotović: Ueber P-Methylisatosaure und einige

Nach der Analyse ist die Verbindung salzsaure P-Methylantranilsäure. Die Entstehung derselben aus der P-Methylisatosaure wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Die salzsaure P-Methylantranilsäure ist sehr leicht löslich in warmem und kaltem Wasser, ebenso in Alkohol, Chloroform und Aceton, schwerer dagegen in Aether. Der Schmelzpunkt der in farblosen, an der Luft sich röhthenden, kurzen, rhombischen Prismen krystallisirenden Substanz liegt bei 207°.

P-Methylantranilsäure oder  $\alpha$ -Amidometatolylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{COOH}$ .  
 $\text{NH}_2$

Zur Darstellung dieser Verbindung wird die salzsaure P-Methylantranilsäure in möglichst wenig warmem Wasser gelöst und mit conc. Ammoniak bis zur Auflösung des hierbei entstehenden Niederschlags versetzt. Nach Zugabe von Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction schied sich eine bräunlich gefärbte Krystallmasse aus, welche aus warmem Wasser umkrystallisirt und so vollständig rein erhalten wurde.

Die Analyse der Verbindung ergab folgende Werthe:

I. 0,2972 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gaben 0,8904 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1645 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,1804 Grm. derselben lieferten bei 18° und 754 Mm. Druck 14,8 Cem.  $\text{N} = 0,01895704$  Grm.

Formel:	Berechnet.	Gefunden.	
$\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2$ .		I.	II.
$\text{C}_6 = 96$	63,50 % C	63,32	—
$\text{H}_3 = 9$	5,96 „ H	6,10	—
$\text{N}_1 = 14$	9,27 „ N	—	9,89
$\text{O}_2 = 32$	21,26 „ O	—	—
	151	99,99	

Die P-Methylantranilsäure löst sich schwer in kaltem, sowie in warmem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 172°.

Die aus Wasser krystallisirte Verbindung, welche Herr Dr. Rob. Pöhlmann die Güte hatte, krystallographisch zu untersuchen, bildet rhombische faserige Säulen, welche mit der Basis abgegrenzt sind:

$\infty P, oP.$

Diese Säure ist identisch mit einer der beiden Amidometatoluylsäuren, welche Jacobsen<sup>1)</sup> durch Nitriren der Metatoluylsäure und nachherige Reduction des Produktes erhalten hat. Jacobsen giebt an, dass er seine  $\alpha$ -Amidometatoluylsäure in O-Homosalicylsäure,  $C_6H_3(CH_3)OHCOOH$ , übergeführt habe, während aus seiner  $\beta$ -Amidometatoluylsäure P-Homosalicylsäure hervorgegangen sei.

Dadurch veranlasst, gab er der  $\alpha$ -Amidometatoluylsäure die Constitutionsformel  $C_6H_3(CH_3)NH_2COOH$ , der  $\beta$ -Amidotoluylsäure die Formel  $C_6H_3(CH_3)NH_2CO_2H$ . Die von mir dargestellte Amidosäure ist nach ihren Eigenschaften identisch mit der  $\alpha$ -Amido-m-toluylsäure Jacobsen's. Durch Ueberführung derselben in Oxytoluylsäure erhielt ich aber nicht die O-Homosalicylsäure, sondern, wie ich erwarten konnte, die P-Homosalicylsäure (s. u.).

Die Entstehungsweise meiner Amidotoluylsäure aus P-Methylisatosäure spricht schon dafür, dass sich das „Methyl“ zum „Amid“ in Para-, dagegen das „Amid“ zum „Carboxyl“ in Orthostellung befindet.

Für letzteres spricht insbesondere die Thatsache, dass die Isatosäure<sup>2)</sup>, auf gleiche Weise behandelt, die sorgfältig untersuchte Anthranilsäure liefert, welche unzweifelhaft O-Oxybenzoesäure ist.

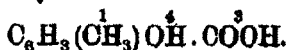
Alles dies beweist, dass in der bei 172° schmelzenden Amidotoluylsäure Jacobsen's das „Methyl“ zum „Amid“ in Para-, dagegen das „Amid“ zum „Carboxyl“ in Orthostellung sich befindet, und dass derselben die Constitutionsformel  $C_6H_3(CH_3)NH_2COOH$  zuzuschreiben ist. Die  $\alpha$ -Nitrometa-

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 14, 2364.

<sup>2)</sup> Dies Journ. [2] 30, 124 u. 472.

64 Panaotović: Ueber P-Methylisatostsäure und einige toluylsäure Jacobsen's (219° Schmelzpunkt) besitzt demnach die analoge Zusammensetzung  $C_6H_5(CH_3^1)NO_2^4COOH^3$ ; seiner  $\beta$ -Amidotoluylsäure kommt demnach die Constitutionsformel  $C_6H_5(CH_3^1)NH_2^7COOH^3$  zu. Die Nitrotoluylsäure Ahrens' <sup>1)</sup> (Schmelzpunkt 220°), sowie die von Krausler <sup>2)</sup> bei 219° schmelzende sind mit der  $\alpha$ -Nitrotoluylsäure Jacobsen's identisch.

Ueberführung der P-Methylanthranilsäure in P-Methylsalicylsäure oder  $\alpha$ -Kresotinsäure,



Um die Constitution der aus P-Methylisatostsäure hervorgehenden Amidotoluylsäure (s. oben) sicher festzustellen, wurde sie in die entsprechende Oxysäure übergeführt. Zu diesem Zwecke wurden 3 Grm. der Amidosäure in 1 Liter Wasser aufgelöst und 2 1/2 Grm. Schwefelsäure von 1,88 spec. Gew. unter Kühlung zugefügt. Hierauf wurde 1,7 Grm. Natriumnitrit, welches vorher in kaltem Wasser gelöst wurde, zugesetzt und das Gemisch, nachdem es eine Stunde lang in Eiswasser stehen gelassen worden war, im Wasserbade allmählich erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhörte. Nach dem Erkalten schieden sich blassgelb gefärbte, zolllange Nadeln aus. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Knochenkohle war die Verbindung vollkommen rein.

Analyse der Verbindung:

0,3504 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,3090 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1700 Grm. H<sub>2</sub>O.

Formel: C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> .	Berechnet.	Gefunden.
C <sub>6</sub> = 96	68,16 % C	62,06
H <sub>5</sub> = 8	5,27 „ H	5,88
O <sub>3</sub> = 48	31,57 „ O	---
	100,00	

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 183.

<sup>2)</sup> Das. 1866, S. 370.

Die Verbindung ist hiernach eine Oxytoluylsäure. Dieselbe löst sich sehr schwer in kaltem, etwas leichter in warmem Wasser (etwa im Verhältniss 1:50), woraus sie nach der Bestimmung des Herrn Dr. Rob. Pöhlmann in rhombischen, farblosen Prismen von der Form:



krystallisirt.

Diese Säure schmilzt bei 151° corr., löst sich leicht in Chloroform, Alkohol und Aether. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Der Methyläther dieser Oxytoluylsäure zeigte alle Eigenschaften, welche Ihle<sup>1)</sup> für den der  $\alpha$ -Kresotinsäure angiebt. Mit conc. Salzsäure im Bohre auf 180° erhitzt, zerfällt sie in Kohlensäure und P-Kresol.

Diese Oxytoluylsäure ist ohne Zweifel identisch mit der von Jacobsen<sup>2)</sup> durch Schmelzen von Xylol mit Kalihydrat erhaltenen P-Homosalicylsäure von 151° Schmelztemperatur, weiter mit der bei 153° schmelzenden Kresotinsäure von Kolbe und Lautemann<sup>3)</sup>, sowie mit Ihle's<sup>4)</sup> bei 148° schmelzenden  $\alpha$ -Kresotinsäure, mit der von Tiemann und Schotten<sup>5)</sup> dargestellten, bei 150°—151° schmelzenden, mit der Säure Voigt's<sup>6)</sup> von 148° Schmelztemperatur, endlich mit der von Engelhardt und Latschinow<sup>7)</sup> aus Kresol dargestellten, bei 147°—150° schmelzenden und der von Schail<sup>8)</sup> bei 150° schmelzenden Oxytoluylsäure.

Der von Jacobsen gefundene Schmelzpunkt 151° ist als der richtige anzusehen. Die Verschiedenheiten der von Anderen beobachteten Schmelztemperaturen (s. oben) rühren vermuthlich von Beimengungen her.

<sup>1)</sup> Dies Journ. [2] 14, 456.

<sup>2)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 11, 377, u. Ann. Chem. Pharm. 195, 283.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 115, 208.

<sup>4)</sup> Dies Journ. [2] 14, 455.

<sup>5)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 11, 773.

<sup>6)</sup> Das. 2, 284.

<sup>7)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 622.

<sup>8)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 12, 821.

Einwirkung von Ammoniak auf P-Methylisatosäure,



P-Methylisatosäure wurde in wässrigem Ammoniak von 0,895 spec. Gew. gelöst und hierauf erwärmt. Unter allmählicher Kohlensäureentwicklung schied sich eine breiartige, wenig gelb gefärbte, glänzende Krystallmasse aus. Die Mutterlauge derselben reagirte sauer; fügt man eine neue Portion Ammoniak hinzu, so scheidet sich eine weitere Menge desselben Produktes aus. Aus warmem Wasser umkrystallisirt, stellte die Verbindung kleine, farblose Säulen dar.

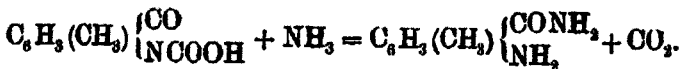
Die Analyse der Verbindung lieferte folgende Zahlen:

I. 0,2937 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,5481 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1457 Grm. H<sub>2</sub>O.

II. 0,1580 Grm. derselben lieferten bei 14° und 760 Mm. Druck 24,2 Ccm. N = 0,028474 Grm. N.

Formel:	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O.			
C = 96	64,00 % C	63,96	—
H <sub>10</sub> = 10	6,67 „ H	6,92	—
N <sub>2</sub> = 28	18,88 „ N	—	18,61
O <sub>1</sub> = 16	10,66 „ O	—	—
	150		
	99,99		

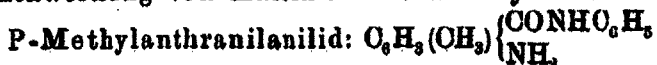
Hiernach ist die Verbindung als P-Methylantranilsäureamid aufzufassen, dessen Bildung aus folgender Gleichung erhellt:



Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Petroleumäther und Chloroform. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt sie in monoklinen, farblosen Säulen von 178° Schmelztemperatur. Durch Salzsäure wird sie in Salzsäure-p-Methylantranilsäure (207° Schmelzp.) und Chlorammonium umgewandelt.



Einwirkung von Anilin auf Paramethylisatonsäure:



Entsprechend dem Ammoniak reagirt Anilin auf P-Methylisatonsäure. 2 Grm. der letzteren wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst, und 4 Grm. Anilin hinzugefügt. Nachdem die Masse am Rückflusskühler bis zum Sieden erwärmt war, begann die Reaction unter heftiger Entwicklung von Kohlensäure. Nach dem Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer bräunlichen Krystallmasse. Dieselbe wurde durch Auswaschen mit salzsäurehaltigem Wasser von dem überschüssigen Anilin befreit. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man dieselbe in perlmutterglänzenden, farblosen, rhombischen Tafeln von  $240^\circ$  Schmelztemperatur.

#### Analyse dieser Verbindung:

I. 0,1498 Grm. der bei  $100^\circ$  getrockneten Verbindung gaben 0,064 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1120 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,1915 Grm. derselben lieferten bei  $20^\circ$  und 759 Mm. Druck 21,8 Ccm.  $\text{N} = 0,02428724$  Grm.  $\text{N}$ .

Formel:	Berechnet.	Gefunden.	
$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}$		I.	II.
$\text{C}_{14} = 168$	74,84 % C	74,15	—
$\text{H}_{17} = 14$	6,19 „ H	6,85	—
$\text{N}_2 = 28$	12,40 „ N	—	12,65
$\text{O} = 16$	7,06 „ O	—	—
	226		
	99,99		

Hiernach ist die Verbindung P-Methylantranilsäureanilid. Dasselbe ist fast gar nicht in kaltem und warmem Wasser, etwas reichlicher in Aether, Petroleumäther, Benzol, leicht löslich in Chloroform.

Baryt- oder Kalihydrat erzeugen daraus unter Kohlensäureentwicklung die entsprechenden Salze der P-Methylantranilsäure.

## Einwirkung von Phenylhydrazin auf P-Methylisatosaure. P-Methylantranilamidoanilid:



Um zu prüfen, ob Phenylhydrazin auf P-Methylisatosaure in gleicher Weise — nämlich unter Austritt von Wasser — einwirkt wie auf Ketonensäuren, oder ob dasselbe sich dem Anilin analog verhält, wurde folgender Versuch angestellt: 2 Grm. P-Methylisatosaure wurden mit 3 Grm. reinem Phenylhydrazin versetzt. Nach gelindem Erwärmen trat die Reaction unter starker Kohlensäureentwicklung ein; nach dem Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer gelblich gefärbten Krystallmasse, welche zur Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins mit Aether gewaschen wurde. Zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, stellte die Verbindung kleine perlmutterglänzende Krystalle dar.

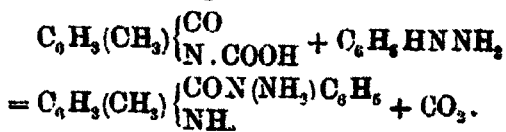
## Analyse dieser Verbindung:

I. 0,1586 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben 0,4080 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1818 Grm. H<sub>2</sub>O.

II. 0,1729 Grm. derselben lieferten bei 20° und 752 Mm. Bar. 0,27, Cem. N = 0,080586 Grm. N.

Formel.	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O.			
C <sub>14</sub> = 168	69,46 % C	69,23	—
H <sub>16</sub> = 15	6,42 „ H	6,93	—
N <sub>2</sub> = 42	17,43 „ N	—	17,53
O = 16	6,68 „ O	—	—
241	99,99		

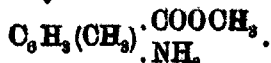
Hiernach ist die Verbindung aus Phenylhydrazin und P-Methylisatosaure in derselben Weise entstanden, wie das Antranilamid aus Anilin und Isatosaure, nämlich gemäss der folgenden Gleichung:



Dieselbe ist also P-Methylantranilauidoanilid. Auch in verdünnten Lösungen reagirt Phenylhydrazin leicht auf die P-Methylisatensäure in der nämlichen Weise.

Die Verbindung ist fast unlöslich in warmem, wie in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether, dagegen leicht in siedendem Alkohol und Chloroform, aus welchem sie sich beim Erkalten in farblosen, rhombischen Säulen von 198° Schmelzpunkt absetzt. Von conc. Schwefelsäure wurde sie mit violetter Farbe gelöst.

Einwirkung von Methylalkohol auf P-Methylisatensäure: P-Methylantranilsäuremethyläther,



P-Methylisatensäure wurde mit überschüssigem absolutem Methylalkohol auf 180° im geschlossenen Rohre erhitzt. Nach zwölfstündigem Erhitzen auf 160° hatte noch keine Einwirkung stattgefunden. Der Röhreninhalt war nach beendeter Reaction braun gefärbt. Druck zeigte sich beim Oeffnen kaum. Der flüssige Theil des Rohrinhaltes wurde hierauf durch Filtriren von der noch unzersetzt gebliebenen P-Methylisatensäure getrennt. Nach dem Verjagen des überschüssigen Methylalkohols blieb eine braun gefärbte ölige Masse zurück. Dieselbe wurde im Wasserdampfstrome abdestillirt und erstarrte in der Vorlage zu feinen weissen Nadeln. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol war die Verbindung vollkommen rein.

0,2906 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten bei 20° und 746 Mm. Druck 21,6 Ccm. N = 0,0242460 Grm. N.

Formel:	Berechnet.	Geunden.
$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$	N = 8,48 %	8,97 % N

Die erhaltene Verbindung ist also der Methyläther der P-Methylantranilsäure. Muthmaasslich bildet sich durch Vereinigung von Methylisatensäure und Methylalkohol zuerst die Verbindung:  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \begin{matrix} \text{COOCH}_3 \\ \text{NH COOH} \end{matrix}$ , welche unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> den Methyläther der Antranilsäure liefert.

## 70 Panaotović: Ueber P-Methylisatosäure und einige

Derselbe ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich, schwerer dagegen in Wasser, aus welchem er sich beim Erkalten in langen, rhombischen Säulen von 62° Schmelzpunkt absetzt.

### Einwirkung von salpetriger Säure auf P-Methylisatosäure.

Zu fein gepulverter, in Wasser suspendirter P-Methylisatosäure wurde unter Erwärmen auf ca. 70° salpetrige Säure eingeleitet. Nach fast zweistündiger Behandlung verschwand die röthliche Farbe der Verbindung. Eine Schmelzpunktbestimmung zeigte, dass die Substanz noch die ursprüngliche P-Methylisatosäure war. Erst nach längerem Einleiten der salpetrigen Säure begann die Reaction unter gleichzeitiger Entbindung von Kohlensäure. Nachdem diese aufgehört hatte, nahm die Lösung eine schmutzigelbe Farbe an. Die überschüssige Säure wurde hierauf verjagt. Die von harzigen Produkten abfiltrirte Lösung wurde mit Bariumcarbonat gekocht; das aus dem Filtrat in röthlichen Blätchen erhaltene Barytsalz enthielt 49,75 pCt. Barium: ein Werth, welcher von dem des basisch-nitroxytoluylsauren Baryts, welcher 41,3 pCt. Ba enthält, weit abliegt.

### Einwirkung von Oxydationsmitteln auf P-Methylisatosäure.

Diese Versuche wurden in der Absicht unternommen, das in der P-Methylisatosäure enthaltene Methyl in Carbonyl umzuwandeln.

Uebermangansaures Kali in saurer Lösung wirkt zu energisch, so dass in Folge totaler Zersetzung ein bestimmtes Produkt nicht erhalten werden konnte. Eine alkalische Lösung dieses Salzes reagirte ebenfalls nicht in der erwarteten Weise.

Da durch übermangansaures Kali die beabsichtigte Wirkung nicht erzielt werden konnte, so versuchte ich die Oxydation mit Chromsäure.

2 Grm. P-Methylisatensäure wurden mit 6 Grm. Chromsäure und 80 Grm. Eisessig zusammengebracht, ohne abzukühlen. Nach zwölfstündigem Stehen wurde das Gemisch auf dem Wasserbade drei Stunden lang auf 90° erwärmt. Durch Vermengen der vollständig erkalteten Lösung mit schwefelsäurehaltigem Wasser schied sich ein weisser, voluminöser Niederschlag ab. Dieser, aus Alkohol umkrystallisiert, bildete farblose Prismen, die sich bei 245° unter bedeutender Volumenvergrößerung zersetzten.

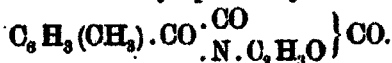
Analyse der Verbindung:

0,2615 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,5840 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,0978 Grm. H<sub>2</sub>O.

Formel: C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub> .	Berechnet.	Gefunden.
C <sub>9</sub> = 108	61,02 % C	60,90
H <sub>7</sub> = 7	3,95 „ H	4,11
N <sub>1</sub> = 14	7,91 „ N	—
O <sub>3</sub> = 48	27,12 „ O	—

Die Analyse und der Schmelz- resp. Zersetzungspunkt der Verbindung zeigten, dass dieselbe mit der P-Methylisatensäure identisch ist. Die ursprüngliche gelbliche Farbe der P-Methylisatensäure rührt wahrscheinlich von einem ihr in minimaler Menge anhaftenden Farbstoff her, welcher durch Behandeln mit Chromsäure zerstört worden ist.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf P-Methylisatin. Acetyl-p-Methylisatin:



Um zu prüfen, ob sich P-Methylisatin gleich dem Isatin direct acetyliren lässt, liess ich Essigsäureanhydrid im Ueberschuss auf die Verbindung einwirken. 2 Grm. P-Methylisatin wurden mit 5 Grm. Essigsäureanhydrid drei Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich eine braun gefärbte Krystallmasse aus, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol vollkommen rein erhalten wurde. Diese Verbindung, welche citronengelbe

72 **Panaotović: Ueber P-Methylisatosaure und einige**

Nadeln darstellt und bei 172° schmilzt, gab alle jene Reactionen, die C. Duisberg<sup>1)</sup> für das von ihm durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf P-Toluy-p-Methylisatinsäure erhaltene „Acetyl-p-toluy-p-Methyl-pseudoisatin“ angibt.

Die Analyse der Verbindung gab nachstehende Werthe:

I. 0,2162 Grm. der Substanz gaben 0,5145 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,0912 Grm. H<sub>2</sub>O.

II. 0,4323 Grm. derselben lieferten bei 21° und 746 Mm. Druck 26,9 Ccm. N = 0,029755 Grm. N.

Formel:	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub> .			
C <sub>11</sub> = 139	65,02 % C	64,90	—
H <sub>9</sub> = 9	4,48 „ H	4,68	—
N <sub>1</sub> = 14	6,89 „ N	—	6,92
O <sub>3</sub> = 48	23,68 „ O	—	—
	<hr/>		
	187	100,00	

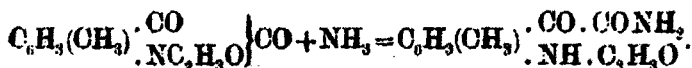
**Acetyl-p-Methylisatinamid: C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CO·CONH<sub>2</sub>·NH·C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.**

Acetyl-p-Methylisatin wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak vermischt. Nach gelindem Erwärmen schied sich ohne merkliche Gasentwicklung ein weisser krystallinischer Niederschlag ab, welcher, aus Alkohol umkrystallisirt, bei der Stickstoffbestimmung folgende Zahlen gab:

0,1401 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung lieferten bei 15° u. 749 Mm. Druck 15,4 Ccm. N = 0,0177716 Grm. N.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub> .	Gefunden.
N = 12,77 %	12,69 % N

Hiernach ist das gebildete Produkt Acetyl-p-Methylisatinamid, dessen Entstehung durch directe Assimilierung von Ammoniak zu Acetyl-p-Methylisatin, wie folgt, zu erklären ist:



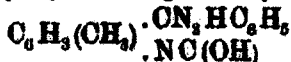
Die Verbindung ist fast unlöslich in warmem, wie in kaltem Wasser, löst sich schwer in kaltem, leichter in war-

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 18, 197.

mein Alkohol, aus welchem sie in rhombischen, farblosen Säulen von 141° Schmelzpunkt, krystallisirt.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf P-Methylisatin:

Phenylhydrazin-p-Methylisatin:



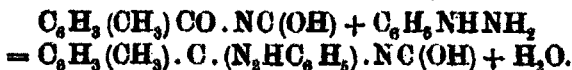
In der Erwartung, dass P-Methylisatin dem Isatin analog sich mit einem Molekül Phenylhydrazin unter Austritt von Wasser verbinden werde, liess ich letzteres auf jenes einwirken. Zu diesem Zwecke wurde P-Methylisatin mit überschüssigem Phenylhydrazin vermischt. Die Reaction begann schon in der Kälte und bei gelindem Erwärmen verwandelte sich die ganze Masse in Phenylhydrazin-p-Methylisatin, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, bei der Analyse folgende Werthe lieferte:

I. 0,2068 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,5424 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1003 Grm. H<sub>2</sub>O.

II. 0,1537 Grm. derselben lieferten bei 22° und 752 Mm. Druck 22,8 Ccm. N = 0,0257968 Grm. N.

Formel:	Berechnet.	Gefunden.	
C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O.		I.	II.
C <sub>15</sub> = 180	71,69 % C	71,51	—
H <sub>13</sub> = 13	5,14 „ H	5,86	—
N <sub>3</sub> = 42	16,78 „ N	—	16,92
O <sub>1</sub> = 16	6,48 „ O	—	—
	251	99,99	

Wie aus obigen Werthen ersichtlich, ist die entstandene Verbindung Phenylhydrazin-p-Methylisatin. Die Reaction erfolgte zweifelsohne gemäss der Gleichung:



Das Phenylhydrazin-P-Methylisatin ist fast gar nicht in Wasser, dagegen leicht in warmem Alkohol und Chloroform löslich, aus welchem es sich beim Erkalten in goldgelb gefärbten Nadeln ausscheidet. Die Verbindung sublimirt unzersetzt bei 240° und schmilzt erst über 300° unter Gasentwicklung.

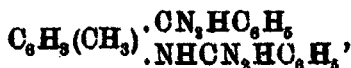
## Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetyl-p-Methylisatin. Di-Phenylhydrazin-p-Methylisatin.

Acetyl-p-Methylisatin, mit überschüssigem Phenylhydrazin vermischt und erwärmt, löst sich darin zu einem röthlich-gelben öligen Liquidum auf, welches von Aether aufgenommen, nach Zusatz von Alkohol und Verdunsten des Aethers gelb gefärbte Krystalle ausschied. Diese, aus Alkohol umkrystallisirt, hatten nach der Analyse folgenden Stickstoffgehalt:

0,1945 Grm. lieferten bei 16° und 748 Mm. Druck 84,4 Ccm. N = 0,0894888 Grm. N.

Berechnet für $C_{17}N_5H_{19}$ .	Gefunden.
N = 20,46 %	20,27 % N

Wegen Mangels an Material war es mir unmöglich, diese Verbindung eingehender zu untersuchen, so dass ihre, der obigen Berechnung des Stickstoffgehalts zu Grunde gelegte Zusammensetzung keineswegs sicher ist. Nimmt man an dass zwei Moleküle Phenylhydrazin mit einem Molekül Acetyl-p-Methylisatin unter Austritt von zwei Molekülen Wasser in Wechselwirkung treten, zugleich aber das Acetyl durch Wasserstoff ersetzt wird, so resultirt die Verbindung:



Di-Phenylhydrazin-p-Methylisatin

deren Stickstoffgehalt mit dem gefundenen Werthe übereinstimmt.

Die Verbindung ist fast unlöslich in warmem, wie in kaltem Wasser, leicht löslich dagegen in Chloroform und Alkohol, aus welchem sie beim Erkalten in gelb gefärbten rhombischen Säulen anschießt, welche bei 255° unter Zersetzung schmelzen.

Derselbe Versuch wurde mit Acetylisatin und Phenylhydrazin ausgeführt, welche allem Anscheine nach in gleicher Weise reagiren. Die resultirende Verbindung krystallisirt



in langen, seideglänzenden, blassgelben Nadeln von 115° Schmelzpunkt.

Ueber diese beiden letzteren Verbindungen gedenke ich später zu berichten.

Aus vorstehenden Versuchen ergibt sich, dass das P-Methylisatin hinsichtlich seines chemischen Verhaltens dem Isatin durchaus analog ist. Entsprechend diesem wird dasselbe durch Chromsäure (in Eisessiglösung) zu P-Methylisatonsäure oxydirt. Obwohl letztere gegen Wasser und verdünnte Säuren weitaus beständiger ist, als die Isatonsäure, so kann doch an der gleichartigen Constitution beider Säuren nicht gezweifelt werden. Da nun die Isatonsäure als Anthranilcarbonsäure erkannt ist, so muss die P-Methylisatonsäure als P-Methylantranilcarbonsäure betrachtet werden. Mit dieser Auffassung steht ihr gesamntes chemisches Verhalten in bestem Einklange, insbesondere ihre Umwandlung in P-Methylantranilsäure. Die letztere hat sich als identisch mit der  $\alpha$ -Amidotoluylsäure von Jacobsen erwiesen; sie wird durch Behandeln mit salpetriger Säure in  $\alpha$ -Oxytoluylsäure oder P-Homosalicylsäure übergeführt. Diese beiden Säuren stehen also zu einander in gleichem Verhältnisse, wie Anthranil- und Salicylsäure, sie sind die O-Carboxylderivate des P-Toluidins resp. P-Kresols.

Das P-Toluidin, welches als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Methylisatin gedient hat, lässt sich also aus letzterem auf Umwegen wieder gewinnen.

Das Verhalten des Methylisatins zu Essigsäureanhydrid und Phenylhydrazin entspricht vollständig dem des Isatins zu diesen Agentien.

Leipzig, Chemisches Laboratorium, im Juli 1885.

## Ueber polymeres Trichloracetonitril;

von

A. Weddige.

### I.

Unter den Abkömmlingen des Cyankohlensäureäthyläthers,  $\text{CNCOOC}_2\text{H}_5$ , welche im Bd. 10, 193 ff. (1874) dieses Journals von mir beschrieben sind, befindet sich der durch Einwirkung von trockner Salzsäure auf Cyankohlensäureäther entstehende polymere oder Paracyankohlensäureäthyläther. Es war damals nicht gelungen, die Molekulargrösse dieses Körpers zu ermitteln und noch weniger war daran zu denken, eine Ansicht über die Constitution desselben zu äussern. Neuere Untersuchungen haben es ermöglicht, diese offen gebliebenen Fragen theilweise zu beantworten und zwar durch Ueberführung des Aethers in polymeres Trichloracetonitril ( $\text{CNCCl}_3$ )<sub>n</sub> und Umwandlung dieses Körpers in Cyanursäure, resp. Derivate dieser Säure.

In Folgendem gebe ich einen Theil der wegen der schwierigen und langwierigen Beschaffung des Materials noch nicht ganz abgeschlossenen Untersuchung.

#### Entstehung des polymeren Trichloracetonitrils $\text{C}_3\text{N}_3(\text{CCl}_3)_n$ .

Dasselbe entsteht, wie bereits aus einer vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> hervorgeht, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf p-Cyankohlensäureäthyläther nach folgender Gleichung:



Die Verarbeitung des p-Cyankohlensäureäthers zu dem polymeren Nitril liefert eine so geringe Ausbeute, dass kaum grössere Mengen auf diesem Wege zu gewinnen sind. Es wurde daher nach einer Methode gesucht, die Verbindung aus dem leicht zu beschaffenden gewöhnlichen Trichloracetonitril darzustellen. Die Einwirkung von Natrium, welches

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 28, 188.

die halogenfreien Nitrile in so ausgezeichnete und leichter Weise polymerisirt, führte nicht zum Ziele; es zeigte sich jedoch nach manchen vergeblichen Versuchen, dass trockne Salzsäure die Umwandlung des Nitrils bewirkt, wenn auch viel schwieriger und langsamer, als dieses beim Cyankohlensäureäther beobachtet wurde. Das hierbei entstehende Produkt ist vollkommen identisch mit dem aus p-Cyankohlensäureäther und Phosphorpentachlorid dargestellten Nitril.

#### Darstellung des p-Trichloracetonitrils aus polymerem Cyankohlensäureäther.

100 Grm. p-Cyankohlensäureäther werden mit 200 Grm. Phosphorpentachlorid so lange am Rückflusskühler gekocht, bis der Chlorphosphor verschwunden ist. Das entstandene, braun gefärbte Oel, ein Gemenge von p-Cyankohlensäurechlorid  $(\text{CNCOC})_2$  und Phosphoroxychlorid wird mit gleichen Theilen Phosphorpentachlorid in zugeschmolzenen Röhren auf  $150^\circ$ — $155^\circ$ , 12—15 Stunden erhitzt, das in den Röhren befindliche, flüssige Produkt zunächst durch Destillation von Phosphoroxychlorid befreit und darauf in kleinen Portionen in möglichst kaltes Wasser eingetragen, wobei das braune, anfangs flüssige, allmählich zu einem Krystallbrei erstarrende Nitril ungelöst bleibt. Dasselbe wird zuerst durch Trocknen auf Gypsplatten vom Wasser befreit und dann einige Minuten mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt. Die Salpetersäure zerstört die dem Nitril anhaftende, braune, schmierige Materie, ohne ersteres anzugreifen, so dass beim Behandeln mit kaltem Wasser in den meisten Fällen das Nitril direct farblos erhalten wird. Einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol genügt zur vollkommenen Reindarstellung der Verbindung. Die Ausbeute beträgt 4—8% des angewandten p-Cyankohlensäureäthers.

#### Darstellung des p-Trichloracetonitrils aus gewöhnlichem Nitril.

Das zur Polymerisation dienende gewöhnliche Nitril wurde nach den Angaben von Bischoing<sup>1)</sup> durch Destil-

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 6, 732.

lation von Trichloracetamid mit Phosphorsäureanhydrid gewonnen.

Das hierzu dienende Amid wird am vortheilhaftesten durch Einwirkung der berechneten, in Alkohol gelösten Menge Ammoniaks (10 procentige Lösung) auf die alkoholische Lösung des Trichloressigsäureäthyläthers (1 Thl. dieses und  $1\frac{1}{2}$  Thl. Alkohol) dargestellt. Wenn man durch Abkühlen dafür sorgt, dass die Umsetzung ohne Erwärmen erfolgt, so kommt die Menge des entstehenden Amids der theoretischen fast gleich. Ein Theil des Amids krystallisirt nach etwa 12 stündigem Stehen aus der Lösung sofort vollkommen rein aus; der Rest wird durch Abdampfen des Alkohols, Auspressen des Rückstandes zwischen Fliespapier und nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten.

Zur Ueberführung in die polymere Modification wird das Nitril in Portionen von 70—100 Grm. mit vollkommen trockner Salzsäure gesättigt, und am besten, um jede Feuchtigkeit fern zu halten, in Glasröhren eingeschmolzen, so hingestellt, dass es dem Sonnenlichte möglichst viel ausgesetzt ist. Die Umwandlung erfolgt sehr langsam und scheint wesentlich vom Lichte abzuhängen. Sieben Röhren, je 70 bis 80 Grm. mit trockner Salzsäure gesättigten, flüssigen Nitrils enthaltend, welche während der lichtärmeren Wintermonate, von Ende October 1884 beginnend, in einem nach Süden und Osten mit hohen Fenstern versehenen Raume hingestellt wurden, zeigten am Ende April 1885 nur eine ganz geringe Abscheidung von Krystallen. Sie wurden darauf geöffnet und, nachdem nochmals Salzsäure eingeleitet war, wiederum dem Lichte ausgesetzt. Der Inhalt von sechsen war Ende Juli 1885 vollständig in die feste Modification übergeführt, während ein Röhreninhalt, dem Licht weniger ausgesetzt, flüssig geblieben war. Die letztere Röhre wurde bis heute im dunkeln aufbewahrt, und zeigt noch keinen Ansatz zur Krystallisation. Auch die Farbe des Glases scheint von Einfluss zu sein, wenigstens wurde beobachtet, dass die Polymerisation in Selterwasserflaschen von dunkelgrünem Glase keine Fortschritte machte, während das in einer hellgrünen Flasche befindliche gewöhnliche Nitril unter sonst gleichen

Umständen vollständig in die feste Modification übergeführt wurde. Es wurde selbstredend versucht, die Polymerisation durch Erhitzen der Röhren zu beschleunigen, aber auch mehrstäbiges Erwärmen bis auf  $150^{\circ}$ — $180^{\circ}$  ist ohne viel Einfluss auf den Inhalt. Werden die das umgewandelte Nitril enthaltenden Röhren geöffnet, so zeigt sich ein starker Druck, und die früher gelöste Salzsäure entweicht in Strömen. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die neue Verbindung sofort rein.

0,5257 Grm. Substanz lieferten 0,8186 Grm.  $\text{CO}_2$ ,  
 0,4000 " " " 1,1597 "  $\text{AgCl}$ .  
 0,8600 " " " 31,4 Ccm. N (bei  $17^{\circ}$  und 749 Mm. Druck).

Berechnet:	Gefunden:
C 16,61	16,46
Cl 78,71	78,48
N 9,68	9,97

Das polymere Trichloracetonitril krystallisirt aus heissem Alkohol in grossen, oft zolllangen, farblosen und durchsichtigen Prismen, welche bei  $96^{\circ}$  schmelzen. Es ist in heissem Alkohol sehr leicht, in kaltem leicht löslich. Von Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform wird es ebenfalls ziemlich leicht aufgelöst, in Wasser, auch in kochendem ist es sehr wenig löslich. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Beim Erhitzen mit Wasser und verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf  $150^{\circ}$ — $170^{\circ}$  bleibt es unverändert. Erhitzt man es mit conc. Salzsäure längere Zeit auf  $200^{\circ}$ , so wird ein Theil zersetzt. Beim Oeffnen der Röhren entweicht Kohlensäure und die vom unzersetzten Nitril abfiltrirte Lösung hinterlässt beim Abdampfen Chlorammonium. Eine leicht zu verfolgende Umwandlung erleidet das Nitril beim Behandeln mit Alkalien und mit Ammoniak.

#### Einwirkung von Alkalien auf p-Trichloracetonitril.

Kaltes, wässriges Aetzkali ist ohne Einwirkung auf das Nitril; beim Kochen wird allmählich Chloroform abgespalten. Alkoholisches Kali bewirkt dieselbe Zersetzung unter starker Wärmeentwicklung schon bei gewöhnlicher

## 80 Weddigo: Ueber polymeres Trichloracetonitril.

Temperatur. Wird die bei dieser Reaction entstehende alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so scheiden sich nach mehrstündigem Stehen weisse Krystalle ab, welche sich durch die Analyse und ihre Reactionen als gewöhnliche Cyanursäure erwiesen.

0,6847 Grm. Substanz gaben über Schwefelsäure 0,1461 Grm. Wasser ab.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{CNOH})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ :
Wasser 21,63	21,6 %

0,2944 Grm. der entwässerten Säure lieferten 0,2086  $\text{CO}_2$  und 0,067  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1878 Grm. derselben Säure gaben bei 17,7° t. und 739,7 Mm H. 55,5 Ccm. N.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{CNOH})_3$
C 28,25	27,9
H 2,53	2,3
N 32,8	32,5

Wird die Lösung der Säure in Wasser mit einer ammoniakalischen Kupferlösung versetzt, so entsteht der für Cyanursäure charakteristische amethystfarbene Niederschlag. Die letzte Reaction und der Wassergehalt der Säure scheinen mir genügend die Identität derselben mit der gewöhnlichen Cyanursäure zu konstatiren. Die Entstehung der Säure entspricht folgender Gleichung:

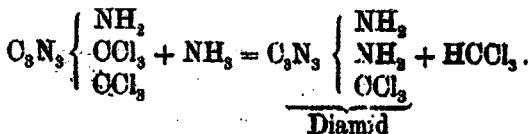
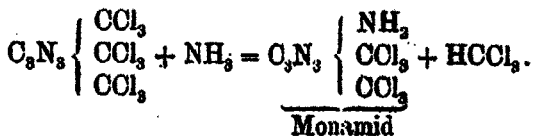


Das polymere Trichloracetonitril enthält nach dieser Reaction dieselbe Gruppe ( $\text{C}_3\text{N}_3$ ) wie die Cyanursäure, verbunden mit Perchlormethyl ( $\text{CCl}_3$ ). Man kann dasselbe daher zu den Abkömmlingen der trimolekularen Blausäure,  $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3$ , zählen, deren Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffradikale substituirt sind, eine Körperklasse, für welche Pinner<sup>1)</sup> den Namen Kyanidine vorgeschlagen hat. Das p-Trichloracetonitril würde dem entsprechend als Perchlor-trimethylkyanidin ( $\text{C}_3\text{N}_3(\text{CCl}_3)_3$ ) zu betrachten sein.

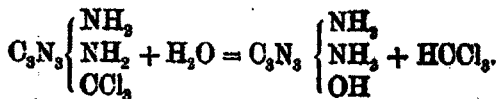
<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 18, 760.

## Einwirkung von Ammoniak auf p-Trichloracetonitril

Durch Einwirkung von Ammoniak auf p-Trichloracetonitril gelingt es bei Einhaltung gewisser Bedingungen ein und zwei At.  $\text{CCl}_3$  als Chloroform abzuscheiden und durch Amid zu ersetzen, Reactionen, welche in folgenden Gleichungen ihren Ausdruck finden:



Versucht man durch Einwirkung von wässrigem oder alkoholischem Ammoniak das letzte Mol. Chloroform zu entfernen, so wirkt das Ammoniak wie ein Alkali; es tritt unter Bildung einer zweifach amidirten Cyanursäure Hydroxyl in die Verbindung ein.



## Monamid, Amidodiperchlormethylcyanidin.



Wird das p-Trichloracetonitril mit alkoholischem oder conc. wässrigem Ammoniak zusammengebracht, so erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Chloroform die Bildung obiger Verbindung.

Zur Darstellung wird das Nitril am besten in alkoholischem Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak und der Alkohol auf dem Wasserbade verdampft, die trockene Masse mit warmen Wasser behandelt, um eine geringe Menge

## 82 Weddige: Ueber polymeres Trichloracetouitril.

mit entstandenen Chlorammoniums zu entfernen, und der Rückstand durch einmaliges Umkrystallisiren aus 98% Alkohol gereinigt.

Die Analyse der so erhaltenen Substanz gab folgende Zahlen.

0,4605 Grm. Substanz gaben 0,2996 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,0268 Grm. H<sub>2</sub>O.

0,8026 Grm. Substanz gaben 43,6 Ccm. N. bei 14° u. 756 Mm. Bar.

0,5028 Grm. Substanz gaben 1,8003 Grm. AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
5C 18,1	18,0
4N 16,9	17,09
2H 0,6	0,66
6Cl 64,0	63,9

Das Monamid krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, flachen Prismen, welche eine beträchtliche Grösse (bis zu 1 Cm.) erreichen können. Der Schmelzpunkt liegt bei 165°—166°. In Alkohol, Aether und Benzol ist es leicht löslich, in Wasser nur wenig. Es besitzt keine basischen Eigenschaften. Durch Kochen mit alkoholischem oder wässrigem Kali wird das Amid unter Abspaltung von Chloroform gelöst. Die Lösung liefert beim vorsichtigen Neutralisiren mit Salzsäure ein weisses, kreideähnliches, in Wasser und Alkohol unlösliches, in Ammoniak, Alkalien und Säuren lösliches Pulver, dessen Eigenschaften seine Identität mit dem Ammelid wahrscheinlich machen. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die ätherische Lösung des Amids entsteht eine gut krystallisirende, bei 150° schmelzende Substanz, deren Untersuchung noch nicht beendet ist.

Diamid, Diamidoperchloromethylcyanidin. C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>  $\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \\ \text{CCl}_3 \end{array} \right.$

Dasselbe entsteht durch Erhitzen von p-Trichloracetouitril mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 105°—110°. In kleiner Menge wird es auch durch Erhitzen des Nitrils mit wässrigem Ammoniak auf 120° gebildet. Zur Darstellung wird am besten alkoholisches Ammoniak benutzt, und das Nitril etwa 5—6 Stunden mit demselben erhitzt. Wird eine Temperatur von 110° nicht über-



schritten, so bleibt der Röhreninhalt farblos, während er sich andernfalls braun färbt. Nachdem derselbe durch Abdampfen von Alkohol befreit ist, wird der Rückstand mit Wasser behandelt und dann, eventuell unter Zusatz von Thierkohle in Alkohol gelöst, worauf die Substanz sofort in reinem Zustande auskrystallisirt.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0,8683 Grm. Substanz gaben 0,2881 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,0644  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,2695 Grm. Substanz gaben 74 Com. N bei  $17^\circ$  und 738 Mm. Dr.  
 0,809 Grm. Substanz gaben 0,5764 AgCl

Berechnet:	Gefunden:
4C 31,00	21,8
5N 30,68	31,0
4H 1,76	1,9
3Cl 46,68	47,0

Das Diamid krystallisirt aus Alkohol unter noch nicht aufgeklärten Bedingungen entweder mit oder ohne Krystallalkohol. Im ersteren Falle bildet es lange, durchsichtige, diamantglänzende, doppelte Pyramiden, welche beim Stehen an der Luft sofort Alkohol verlieren, wobei sie undurchsichtig werden und leicht zu einem weissen Pulver zerfallen. Ohne Alkohol krystallisirt das Diamid in kurzen, glänzenden, sechseitigen Prismen. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $235^\circ$ — $236^\circ$ . Es ist leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol. In Aether ist es schwer löslich, ebenso in kaltem Benzol, aus dessen heisser Lösung kleine Prismen krystallisiren. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, wird jedoch von kochendem aufgenommen und beim Erkalten in glänzenden, kleinen Nadeln wieder abgeschieden.

Das Diamid ist eine schwache Base, welche sich in Mineralsäuren in der Kälte, noch leichter beim Kochen auflöst. Aus der heissen salzsauren Lösung scheidet sich ein in grossen, perlmutterglänzenden Blättern krystallisirendes

Salz aus, welchem nach der Analyse die Formel  $\text{C}_3\text{N}_3 \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \\ \text{CCl}_2 \end{cases}$

$\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  zukommt.

Wasserbestimmung. Da das Salz über Schwefel-

## 84 Weddige: Ueber polymeres Trichloracetnitril.

säure nur einen Theil des Wassers abgibt und beim Erwärmen einen Theil der Salzsäure verliert, so wurde es längere Zeit auf 100° erhitzt, wobei das Krystallwasser und die ganze Salzsäure entweichen. Die Bestimmung ist etwas zu hoch ausgefallen, weil es nicht zu vermeiden ist, dass ein kleiner Theil des Diamids sich bei 100° durch Sublimation verflüchtigt.

Berechnet für $C_3N_3$	$\left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ NH_2 \\ CCl_3 \end{array} \right. \cdot HCl + 2H_2O :$	Gefunden :
	$HCl + 2H_2O \quad 24,06$	25,69.

### Analyse des wasserhaltigen Salzes:

0,7496 Grm. Substanz gaben 0,4277 Grm.  $CO_2$  u. 0,2807 Grm.  $H_2O$ .  
0,4757 Grm. Substanz gaben 0,9012  $AgCl$ ; 0,3080 gaben 0,5764  $AgCl$ .

Berechnet für $C_3N_3$	$\left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ NH_2 \\ CCl_3 \end{array} \right. \cdot HCl + 2H_2O :$	Gefunden :
4 C	15,94	15,54
5 N	—	—
9 H	2,99	3,41
4 Cl	47,17	47,08—47,07
2 O	—	—

Die Eigenschaften des salzsauren Salzes zeigen die schwach basische Natur des Diamids. Das Salz löst sich in mässig conc. Salzsäure leicht auf und kann ohne Zersetzung zu erleiden mit derselben gekocht werden. In reinem erwärmten Wasser ist es ebenfalls vollständig löslich, wird jedoch die klare Lösung gekocht, so erfolgt sehr bald eine Zersetzung unter Abscheidung des reinen Diamids. Das Entweichen der Salzsäure beim Erhitzen wurde schon erwähnt. Mit Platinchlorid bildet es ein in grossen, orangegelben Prismen krystallisirendes Doppelsalz.

Die Verbindungen des Diamids mit Salpetersäure und Schwefelsäure, von denen die letztere in Wasser schwer löslich ist, sind ebenfalls gut krystallisirende Substanzen, welche jedoch nicht weiter untersucht wurden. Eine eigenthümliche Zersetzung erleidet die Lösung des salzsauren Diamids durch wässeriges Ammoniak und Alkalien. Wird dieselbe mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, so scheidet sich sofort

ein aus kleinen weissen, perlmuttorglänzenden Krystallen bestehendes Pulver aus, während gleichzeitig der Geruch nach Chloroform auftritt. Das Krystallpulver wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Beim Kochen der trockenen Masse mit Alkohol ging ein sehr kleiner Theil in Lösung und erwies sich als unzersetzt abgeschiedenes Diamid, während die grösste Menge in Alkohol ungelöst zurückblieb. Eine Probe auf Chlor zeigte nur ganz geringe Mengen dieses Elementes. Die Analyse der Substanz führte zu der

Formel  $C_3N_3 \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \\ OH \end{cases}$  wobei ich bemerken will, dass der Stick-

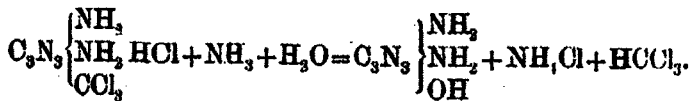
stoffgehalt, aus nichtersichtlichen Gründen, bei zwei Bestimmungen zu niedrig gefunden wurde.

0,412 Grm. Substanz gaben 0,4238 Grm.  $CO_2$  u. 0,1474 Grm.  $H_2O$ .

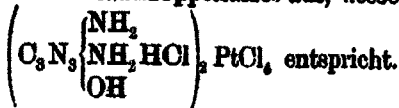
0,1884 Grm. Substanz gaben 65 Ccm. N. bei  $24^\circ$  u. 758 Mm. Dr.

Berechnet für $C_3N_3 \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \\ OH \end{cases}$	Gefunden:
8C 28,3	28,02
5N 55,1	54,15
5H 8,9	8,97

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf salzsaures Diamid wird also der grösste Theil nach folgender Gleichung zersetzt:



Die Verbindung bildet, wie schon bemerkt, kleine Krystalle, welche unter dem Mikroskope als Nadeln erscheinen. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol etc. In Alkalien und Mineralsäuren wird sie leicht löslich. Die Lösung in Salzsäure liefert beim Eindampfen ein gut krystallisirendes Salz. Beim Versetzen mit überschüssigem Platinchlorid scheiden sich lange gelbe Prismen eines wasserfreien Platindoppelsalzes aus, dessen Platingehalt der Formel



86 Weddige: Ueber polymeres Trichloracetonitril.

1,4686 Grm. Substanz gaben 0,4802 Pt

Berechnet:

Gefunden:

Pt 29,1

29,4

Durch Ammoniak wird die salzsaure Lösung unter Abscheidung eines weissen Pulvers zersetzt. Beim vorsichtigen Neutralisiren mit Alkalien wird ebenfalls ein weisses Pulver gefällt, welches sich im Ueberschuss des Alkalis auflöst, und daraus durch Chlorammonium niedergeschlagen wird. Essigsäure fällt die Alkalisalze ebenfalls. Die Zusammensetzung der Verbindung und ihre Eigenschaften stimmen bis auf die krystallinische Structur mit denen des Ammelids überein.

Zweifach amidirte Cyanursäure,  $C_3N_3 \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ NH_2 \\ OH \end{array} \right.$

Wird das polymere Nitril mit wässrigem Ammoniak 6—8 Stunden auf  $120^\circ$  erhitzt, so entsteht als Hauptprodukt die obige Verbindung, welche sich in Form von schwach gefärbten, kleinen Nadeln in dem Rohr abscheidet. Dieselben werden durch Filtration von der Mutterlauge getrennt, getrocknet und durch Kochen mit Alkohol, in welchem sie vollständig unlöslich sind, von einer geringeren Menge Diamid  $C_3N_3 \left\{ \begin{array}{l} (NH_2)_2 \\ CCl_2 \end{array} \right.$  befreit. Die Verbindung, unlöslich in

Wasser, Alkohol, Aether etc., löslich in Säuren und Alkalien, zeigt sammt ihren Verbindungen, z. B. dem Platinsalz, dieselben Eigenschaften, wie die aus salzsaurem Diamid:

$C_3N_3 \left\{ \begin{array}{l} (NH_2)_2 \\ CCl_2 \end{array} \right.$  HCl mittelst Ammoniak erhaltene Substanz, mit welcher sie auch gleiche Zusammensetzung besitzt.

0,1295 Grm. Substanz gaben 63,5 Ccm. N. bei  $20^\circ$  u. 762 Mm. Dr.

Berechnet für die Formel:  $(CNNH_2)_2$   
ONOH

Gefunden:

55,15 N.

55,5

Von dem gleich zusammengesetzten Ammelin unterscheidet sie sich nur durch die krystallinische Structur.

Alkoholisches Ammoniak wirkt bei  $160^\circ$ — $170^\circ$  unter Bildung einer gleich zusammengesetzten Verbindung auf das polymere Nitril ein. Dieselbe findet sich als braunes Pulver

in der alkoholischen Lösung abgeschieden, wird jedoch aus ihrem mit Thierkohle entfärbten salzsauren Salz, als weisses Pulver gefällt. Die Zusammensetzung wurde durch das in langen, gelben Prismen krystallisirende salzsaure Platindoppelsalz bestimmt.

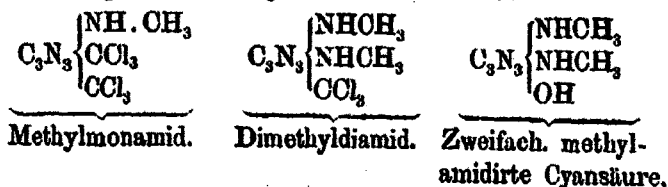
0,6440 Grm. Substanz gaben 0,189 Grm. Pt.

Berechnet für die Formel:  $\left( C_3N_3 \begin{Bmatrix} NH_2 \\ NH_2 HCl \\ OH \end{Bmatrix} \right)_2 \cdot PtCl_2$  Gefunden:  
 29,1 Pt 29,11

Es muss weiteren Versuchen vorbehalten werden, festzustellen, ob diese Verbindungen identisch oder nur isomer mit dem Ammelin sind.

Einwirkung von Methylamin auf p-Trichloracetonitril.

Methylamin wirkt ähnlich dem Ammoniak unter Abspaltung von ein, zwei und drei Mol. Chloroform und Bildung analoger Verbindungen auf das Nitril ein.



Methylmonamid, Methylamidodiperchlorkyanidin.

$C_3N_3 \begin{Bmatrix} NHCH_3 \\ CCl_3 \\ CCl_3 \end{Bmatrix}$  entsteht durch Einwirkung von wässerigem oder alkoholischem Ammoniak auf das Nitril bei gewöhnlicher Temperatur. Zu seiner Darstellung wurde das Nitril mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischen Methylamins eingedampft, wobei der Geruch eines Isonitrils auftritt, und der Rückstand, nach dem Waschen mit Wasser, durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt.

0,4002 Grm. Substanz gaben 0,9978 Grm. AgCl.

Berechnet für die Formel:  $C_3N_3 \begin{Bmatrix} NHCH_3 \\ CCl_3 \\ CCl_3 \end{Bmatrix}$  Gefunden:  
 61,7 Cl 61,7 Cl

88 Weddige: Ueber polymeres Trichloracetonitril.

Die Verbindung bildet kleine, farblose, bei 115°—117° schmelzende Krystalle. Sie ist leicht löslich in Alkohol, leicht in heissem Benzol, schwer in kaltem. Basische Eigenschaften besitzt sie nicht.

Dimethyldiamid. Dimethylamidoperchlormethylkya-  
 nidin:  $C_3N_3 \begin{cases} NHCH_3 \\ NHCH_3 \\ CCl_3 \end{cases}$  entsteht in fast theoretischer Menge

durch mehrstündiges Erhitzen des Nitrils mit alkoholischem Methylamin auf 110°. Als Nebenprodukt wird es auch durch Erhitzen des Nitrils mit wässrigem Methylamin auf 120° gewonnen. Zu seiner Darstellung wird der alkoholische Röhreninhalt, der ebenfalls den Geruch eines Isonitrils besitzt, auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, und der Rückstand aus Benzol, wenn nöthig unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

0,4898 Grm. Substanz gaben 0,7354 Grm. AgCl.

Berechnet für die Formel:  $C_3N_3 \begin{cases} NHCH_3 \\ NHCH_3 \\ CCl_3 \end{cases}$  Gefunden:  
 41,2 Cl. 41,3

Das Dimethylamid bildet kleine, weisse Krystalle, welche bei 206°—207° schmelzen. In heissem und kaltem Alkohol ist es löslich, ebenso in Benzol. Es verbindet sich mit Säuren zu krystallinischen Salzen. Das salzsaure Salz giebt mit Platinchlorid feine, gelbe Nadeln eines ziemlich schwerlöslichen Doppelsalzes. Wird die Lösung des salzsauren Salzes mit Ammoniak oder Alkalien versetzt, so wird ebenfalls, wie bei

dem Salz des Diamids  $C_3N_3 \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \\ CCl_3 \end{cases}$  Chloroform abgespalten.

Methyldiamid, Amidomethylamidoperchlormethyl-  
 kyanidin  $C_3N_3 \begin{cases} NH_2 \\ NHCH_3 \\ CCl_3 \end{cases}$  entsteht durch Erhitzen des Mo-

namids  $C_3N_3 \begin{cases} NH_2 \\ CCl_3 \\ CCl_3 \end{cases}$  mit alkoholischem Methylamin oder des

Methylmonamids,  $C_3N_3$   $\left\{ \begin{array}{l} NHCH_3 \\ CCl_3 \\ CCl_3 \end{array} \right.$  mit alkoholischem Ammo-

niak auf  $110^\circ$ . Zur Reinigung wird das Produkt nach dem Verdampfen des Alkohols und Waschen mit Wasser aus Benzol umkrystallisirt.

0,4016 Grm. Substanz gaben 0,7158 Grm. AgCl.

Berechnet für die Formel:  $C_3N_3$   $\left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ NHCH_3 \\ CCl_3 \end{array} \right.$  Gefunden:

43,9 Cl

43,5

Die Verbindung bildet kleine, farblose, bei  $153^\circ$ — $155^\circ$  schmelzende Krystalle. Sie ist löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Wasser. Sie verbindet sich mit Säuren zu Salzen.

Zweifach methyramidirte Cyanursäure,  $C_3N_3$   $\left\{ \begin{array}{l} NHCH_3 \\ NHCH_3 \\ OH \end{array} \right.$

Wird das p-Trichloracetonitril mit wässrigem Methylamin mehrere Stunden auf  $120^\circ$  erhitzt, so finden sich nach dem Erkalten in der Röhre eine Menge feiner, schwach gelbgefärbter Nadeln, während die Flüssigkeit eine hellbräunliche Farbe angenommen hat. Die Krystalle wurden abfiltrirt und getrocknet. Beim Kochen derselben mit Alkohol ging ein Theil in Lösung und schied sich beim Erkalten in feinen Nadeln aus, welche durch den Schmelzpunkt als

das Dimethyldiamid  $C_3N_3$   $\left\{ \begin{array}{l} NHCH_3 \\ NHCH_3 \\ CCl_3 \end{array} \right.$  charakterisirt wurden.

Der in Alkohol unlösliche Theil bildet ein Hautwerk von feinen Nadeln, welche auch von siedendem Wasser kaum aufgenommen werden. Die Krystalle lösen sich in Säuren, z. B. in Salpetersäure leicht auf, die Lösung wird durch Ammoniak unter Abscheidung eines weissen krystallinischen Niederschlags gefällt; durch Alkalien entsteht ebenfalls ein weisser Niederschlag, welcher jedoch im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist.

Die Verbindung ist nach ihrer Entstehung und ihren Eigenschaften identisch mit der kürzlich von A. W. Hof-

## 90 Göttig: Ueber das Verhalten der Alkalihydrosulfide

mann<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Methylamin auf Cyanurchlorid erhaltenen zweifach methylamidirten Cyanursäure. Zur Feststellung ihrer Zusammensetzung wurde das ebenfalls von A. W. Hofmann dargestellte Platindoppelsalz benutzt. Dasselbe entsteht leicht auf Zusatz von überschüssigem Platinchlorid zu einer Lösung der Verbindung in Salzsäure, und bildet, wie schon in der citirten Abhandlung angegeben, schwer lösliche, schöne lange Nadeln.

0,6478 Grm. Substanz gaben 0,1752 Grm. Pt

Berechn. für die Formel:  $\left[ C_2N_6 \left\{ \begin{array}{l} (NHCH_3)_2 \cdot HCl \\ OH \end{array} \right\} \right]_2 \cdot PtCl_4$  Gefunden:  
27,04 Pt 27,04.

Auf eine weitere Untersuchung der Verbindung wurde verzichtet.

Nach vorläufigen Versuchen lassen sich auch durch Einwirkung von Aethylamin und Anilin auf das p-Trichloracetonitril krystallinische Produkte erzeugen. Ich behalte mir vor, die dabei entstehenden Körper, sowie einige sauerstoffhaltige Derivate des Nitrils in einer späteren Abhandlung zu beschreiben.

Zum Schluss spreche ich Herrn M. Koerner, welcher mich bei der Darstellung des Nitrils in ausgiebigster Weise unterstützt hat, meinen herzlichsten Dank für seine Hülfe aus.

Leipzig, 24. December 1885.

## Ueber das Verhalten der Alkalihydrosulfide gegen zusammengesetzte Aether;

von

Christian Göttig.

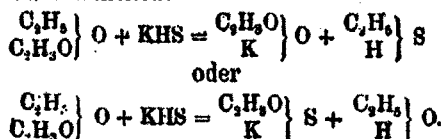
Die Analogien, welche zwischen Alkalihydrosulfiden und Alkalihydroxyden in Bezug auf Zusammensetzung und chemischen Charakter bestehen, lassen bei apriorischer Betrachtung darauf schliessen, dass durch Hydrosulfide zusammengesetzte Aether in analoger Weise zersetzt werden, wie

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 18, 2770.



durch Hydroxyde, vornehmlich, wenn man berücksichtigt, dass ähnlich constituirte Verbindungen mit anorganischen Componenten, wie z. B. Kaliumäthylsulfat, Chloräthyl und Jodäthyl, durch Sulfobasen der Alkalien leicht eine Zerlegung in diesem Sinne erfahren.

Bei der Annahme einer solchen Zersetzung zusammengesetzter Aether durch Alkalihydrosulfide werden durch die Theorie hauptsächlich zwei Möglichkeiten vorausgesehen, welche folgende beiden Formelgleichungen für ein bestimmtes Beispiel veranschaulichen:



Im Gegensatz hierzu haben jedoch die nachstehend beschriebenen kleinen Versuche mit Essigäther und Kaliumhydrosulfid sowie Essigäther und Natriumhydrosulfid gezeigt, dass unter den von mir beschriebenen Verhältnissen keine dieser beiden Gleichungen mit der Wirklichkeit sich deckt.

### I. Versuche mit Essigäther und Kaliumhydrosulfid.

a. 200 Grm. Kaliumhydrosulfid in alkoholischer Lösung wurden mit einer überschüssigen Menge Essigäthers auf dem Wasserbade erhitzt. Der hierzu verwendete Kolben stand in Verbindung mit einem Rückflusskühler, welcher wiederum mit mehreren Absorptionsapparaten für Schwefelwasserstoff, ferner, um etwa entstehendes Mercaptan nachzuweisen, mit einer leeren Röhre, die in einer Kältemischung stand sowie endlich mit einer ebenfalls abgekühlten Quecksilberoxyd enthaltenden U-Röhre communicirte.

Nach ca. 48stündigem Kochen wurden in den Absorptionsapparaten reichliche Mengen Schwefelwasserstoff nachgewiesen, wogegen vorher weder in der abgekühlten Röhre noch in dem Quecksilberoxyd durch Entstehen von Quecksilbermercaptid die Bildung des Aethylmercaptans constatirt werden konnte; denn der alkoholische Auszug des benutzten Quecksilberoxyds zeigte keinen nennenswerthen Verdampfungsrückstand von Mercaptid, obwohl andererseits ein lauch-

## 92 Göttig: Ueber das Verhalten der Alkalihydrosulfide

artiger Geruch des gekochten Gemenges nicht zu verkennen war.

Der Inhalt des Kolbens repräsentirte eine gelbbraune Flüssigkeit, in der sich eine geringe Menge weisser krystallinischer Substanz befand, welche ich isolirte und durch Umkrystallisiren reinigte. — Dieser Stoff wurde als unterschwefligsaures Kalium erkannt, da sich beim Uebergiessen mit Schwefelsäure unter Ausscheidung von Schwefel ein stechend riechendes Gas entwickelte, welches Quecksilberoxydul-Papier schwärzte.<sup>1)</sup>

Der flüssige Theil des Kolbeninhalts wurde auf etwa  $\frac{1}{2}$  des Volumens eingedampft, worauf beim Abkühlen die Flüssigkeit zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrte. Diese wurde abfiltrirt sowie durch nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt und untersucht. Die qualitative Prüfung erwies, dass die Substanz keinen Schwefel, also auch kein thiaceptsaures Kalium<sup>2)</sup> enthielt, sondern deutete auf Kaliumacetat, welche Annahme durch die nachfolgend beschriebene quantitative Untersuchung bestätigt wurde.

### Kaliumbestimmung.

0,514 Grm. des Salzes hinterliessen 0,968 Grm. Glührückstand. Letzterer wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt und zur Trockne verdampft. Aus der wässrigen Lösung des Abdampfrückstandes wurde das Kali als Kaliumplatinchlorid gefällt. — Das Gewicht des Letzteren betrug 1,260 Grm. = 89,76 % K.

Für $C_2H_3KO_2$	
berechnet:	gefunden:
89,79 % K.	89,76 % K.

b. Im Wesentlichen hiermit übereinstimmende Resultate erhielt ich beim Erhitzen eines Gemenges von Kaliumhydrosulfid und Essigäther im hermetisch verschlossenen Gefässe jedoch mit dem Unterschiede, dass ein geringerer Theil des Essigäthers bei der Reaktion theilhaftig war, als bei dem ad a beschriebenen Versuch, was ja sich leicht aus der Thatsache erklärt, dass der durch Zersetzung entstandene

<sup>1)</sup> Schiff, Ann. Chem. Pharm. 118, 91.

<sup>2)</sup> Der Einwurf, dass thiaceptsaures Kalium zunächst entstehen und durch das andauernde Erhitzen unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Kaliumacetat sich wieder zersetzen könne, erscheint hinfällig durch die Thatsache, dass das bezügliche Salz bei 100° noch beständig ist.

Schwefelwasserstoff unter den ad b beschriebenen Verhältnissen nicht entweichen kann.

200 Grm. Kaliumhydrosulfid in alkoholischer Lösung wurden mit einer entsprechenden Menge Essigäther 24 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen des Gefässes machte sich ein grosser Druck bemerkbar, welcher hauptsächlich von ausgeschiedenem Schwefelwasserstoff herrührte. Zur Trennung und Nachweisung des etwa entstandenen Mercaptans wurde der Inhalt mit Wasser verdünnt, die sich abscheidende leichtere Flüssigkeit durch den Scheidetrichter getrennt, mittelst Chlorcalcium getrocknet und in eine abgekühlte Vorlage destillirt. Die Substanz begann bei 50° C. zu sieden, worauf das Thermometer sehr schnell sich auf 78° stellte und, während die Flüssigkeit überdestillirte, langsam bis auf 88° stieg. Das Destillat erwies sich z. Th. als unzersetzter Essigäther, zeigte jedoch einen knoblauchartigen Geruch. Dieser konnte kaum von nennenswerthen Mengen des Aethylmercaptans herrühren, weil die Flüssigkeit auf Quecksilberoxyd nicht einwirkte, wogegen beim Schütteln mit Quecksilberchlorid eine Trübung eintrat, welche auf die Gegenwart von Schwefeläthyl hinwies, was ja auch mit der Siedetemperatur des Destillats in Einklang steht.

Der mittelst Scheidetrichters abgeschiedene schwerere Theil des mit Wasser verdünnten erwärmten Gemenges von Essigäther und Kaliumhydrosulfid wurde eingedampft und erwies sich bei der qualitativen Prüfung im wesentlichen als ein Gemenge von Kaliumacetat mit Kaliumsulfureten und etwas unterschwefligsaurem Kalium.

## II. Versuche mit Essigäther und Natriumhydrosulfid.

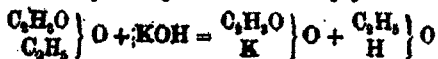
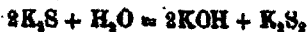
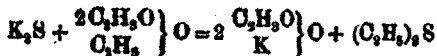
200 Grm. einer mit Schwefelwasserstoff vollständig gesättigten alkoholischen Lösung von Natriumhydroxyd<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Nach längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff in concentrirte alkoholische Lösung von Natriumhydroxyd entsteht eine reichliche Ausscheidung schöner seidglänzender Krystalle, deren Erscheinen der Beobachtung wohl bisher entgangen ist, weil dieselben bei weiterem Einleiten des Gases bald wieder verschwinden. — Erst aus der mit

wurden in derselben Weise wie ad I beschrieben mit Essigäther sowohl im Glaskolben mit Rückflusskühler wie auch im hermetisch verschlossenen Gefässe behandelt. Das Resultat war ein dem vorher beschriebenen entsprechendes. Die Umsetzungsprodukte waren hauptsächlich: Schwefelwasserstoff, Natriumacetat, etwas unterschwefligsaures Natrium, sowie Schwefelverbindungen des Natriums.

### III. Folgerungen.

Aus diesen Resultaten lässt sich mit Wahrscheinlichkeit folgern, dass die chemischen Prozesse bei der Einwirkung von Essigäther auf Alkalihydrosulfide der Hauptsache nach folgenden (Gleichungen<sup>1)</sup>) entsprechend sich vollziehen:



Jedenfalls geht aus den Versuchen hervor, dass der Essigäther — und wahrscheinlich auch die übrigen Aether dieser Kategorie — von Alkalihydrosulfiden im wesentlichen nicht direkt, sondern erst nach der Zersetzung dieser Sulfobasen, zerlegt werden.

Ich beabsichtige weitere Versuche in dieser Richtung vorzunehmen.

Berlin, den 18. December 1885.

Schwefelwasserstoff vollständig gesättigten Lösung scheiden sich nach längerem Stehen reichliche Mengen sehr feiner Krystallaggregate ab, deren Habitus von dem der zuerst beschriebenen Krystalle vollständig verschieden ist. — Ich bin im Begriff, diese Verbindungen zu untersuchen.

<sup>1)</sup> Die erste Gleichung steht nicht im Widerspruch zu den bezüglichen thermochemischen Resultaten Thomsens (Jahresb. f. 1870, S. 120) wonach sich aus  $\text{K}_2\text{S}$  bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$  die Basen  $\text{KHS}$  und  $\text{KHO}$  bilden, da, wie Kolbe (dies Journ. [2] 4, 414) nachgewiesen hat, diese Spaltung nur eine partielle ist und um so geringeren Umfang annimmt, je weniger die Menge des zur Auflösung verwendeten Wassers beträgt.

**Erwiderung an Herrn C. Beyer die „Einwirkung  
von Aceton auf Anilin“ betreffend;**

von

**C. Engler und P. Riehm.**

Heft No. 21 (pag. 489) dieses Journals enthält eine Entgegnung des Herrn C. Beyer, zu welcher ihm unsere gemeinsame Publikation<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Aceton auf Anilin Veranlassung gegeben hat. Wir können den in dieser Entgegnung vertretenen Standpunkt, insbesondere den damit uns gemachten Vorwurf, in die Rechte des Herrn C. Beyer eingegriffen zu haben, nicht als richtig anerkennen, und erlauben uns dagegen Folgendes zu bemerken: Die Versuche über die Einwirkung von Aceton auf Anilin wurden im Sommer 1884 im hiesigen Laboratorium wieder aufgenommen in der Absicht, uns in erster Linie Aufklärung über die schon früher gesuchte und vermuthete Base  $C_6H_5NC(CH_3)_2$  zu verschaffen. Als erstes wohl characterisirtes Produkt erhielten wir jedoch, wie dies von uns nach den Arbeiten Döbner's und Miller's auch schon vermuthet war, die Chinolinbase  $C_{11}H_{11}N$ , und zur Zeit der ersten Publikation des Herrn C. Beyer, von der wir allerdings erst verspätete Kenntniss nahmen, hatten wir, also Anfang Februar d. J. bereits wohl characterisirte Verbindungen derselben in Händen. Dass uns Herr C. Beyer mit seiner ersten kurzen Publikation zuvorkam, war sonach ein Missgeschick für uns, denn unser ferneres Arbeitsfeld musste dadurch eine wesentliche Einschränkung erfahren.

Wir sind jedoch der Ansicht, dass es in wissenschaftlichen Kreisen sehr wohl erlaubt ist, Versuchsergebnisse, welche, wie es die unsrigen waren, völlig unabhängig und gleichzeitig mit, wenn auch schon vorher publicirten Resultaten Anderer, erhalten wurden, zu veröffentlichen. Dies haben wir, bevor wir genöthigt waren unsere Arbeiten für mehrere Monate wegen längerer Reise zu unterbrechen, ge-

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 1885, 2245.

than und zwar unter ausdrücklicher Betonung der Prioritätsrechte des Herrn C. Beyer. Wir konnten uns diese Publication um so eher erlauben, als in derselben nichts von Belang enthalten war, wodurch das von Herrn C. Beyer für die Folge für sich reservirte Arbeitsgebiet beeinträchtigt wurde. Auch hatten wir die Absicht, uns vor Wiederaufnahme unserer Arbeiten mit Herrn C. Beyer zu verständigen. Ein Versuch hierzu ist nach der Rückkehr von unserer Reise auch gemacht worden, doch war zu dieser Zeit die „Entgegnung“ desselben schon im Druck, und wir sind damit ebenfalls zu einer öffentlichen Auseinandersetzung genöthigt worden.

Herr C. Beyer verweist uns ferner auf eine bei unserer Publication angeblich übersehene zweite Abhandlung von ihm in Band 32 Heft III pag. 125 dieses Journals. Da wir beide jedoch nach Fertigstellung unserer Mittheilung an die Berl. Ber. schon am ersten August<sup>1)</sup> von Karlsruhe abgereist sind, so war es unmöglich, dass wir von jener zweiten Mittheilung des Herrn C. Beyer, die nach seiner eigenen Angabe ja erst zu Anfang August erschien, bei Absendung unseres Manuscriptes Kenntniss hatten. Was die Reaction selbst betrifft, so müssen wir gegenüber Herrn C. Beyer bei unserer Ansicht, dass durch Einwirkung von reinem Aceton auf Anilin  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin gebildet wird, stehen bleiben. Es ist unrichtig, dass wir mit Kahlbaum'schem Aceton zweiter Qualität gearbeitet haben. Wir haben unser Aceton vielmehr durch Ueberführung in die Bisulfitverbindung selbst gereinigt.

Inzwischen wiederholte Versuche, bei welchen aus trockener Bisulfitverbindung abgeschiedenes Aceton oder daraus bereitetes Mesityloxyd verwendet wurden, bestätigen in beiden Fällen die Bildung des Dimethylchinolins.

Ueerblicken wir schliesslich die ganze Sachlage, so bedauern wir, dass Herr C. Beyer eine so ernste Reclamation, wie er dies gethan, gegen uns glaubte richten zu müssen, da er ja doch die Möglichkeit der Bildung der Chinolinbase

<sup>1)</sup> Die Expedition einer Reihe von Abhandlungen erfolgte seitens des einen von uns den 11. August auf der Durchreise.

nach unserer Reaction (reines Aceton und Anilin) in Abrede stellt und in Folge dessen in dem Schlusssatze seiner Entgegnung ausdrücklich erklärt: „Da sich aus meinen hier skizzirten Untersuchungen ergibt, dass die Arbeit der Herren C. Engler und P. Riehm über die Einwirkung von Aceton auf Anilin mit dem von mir begonnenen Studium der Einwirkung der Condensationsproducte von Aldehyden mit Ketonen auf aromatische Amidkörper durchaus in keinem Zusammenhang steht . . .“ Unsere Reaction ist sonach: Einwirkung von Aceton bezw. Mesityloxyd auf Anilin, die des Herrn C. Beyer: Einwirkung von Condensationsprodukten der Aldehyde mit Ketonen auf Anilin.

Wenn wir deshalb auch Herrn C. Beyer das weitere Studium des Dimethylchinolins, wie wir dies ja schon durch Anerkennung seiner Prioritätsrechte gethan hatten, überlassen, so müssen wir andererseits aber doch die Untersuchung der Reactionen reiner Ketone auf Amidkörper für uns in Anspruch nehmen.

Wir glauben wenigstens nicht, dass uns Herr C. Beyer in dem weiteren Studium einer Reaction billigerweise wird hindern können und wollen, welche er selbst für unmöglich erklärt hat.

Karlsruhe, chem.-techn. Laboratorium.

### Bemerkungen zu obiger Erwiderung.

Im Anschluss an obige Erwiderung der Herren Engler und Riehm begnüge ich mit dem einfachen Hinweis auf die Thatsachen:

dass die Arbeit der genannten Herren ein halbes Jahr nach meiner Publikation erschien;

dass dieselbe im Wesentlichen den gleichen Inhalt aufwies, wie meine Arbeit;

dass sie im Schlusspassus die Weiterbearbeitung des von mir reservirten Gebietes in Aussicht stellte.

In Erwägung dieser Thatsachen fühlte ich mich nicht allein berechtigt, sondern zur Vertheidigung meines Arbeitsgebietes sogar verpflichtet, wenn auch zum „Bedauern“ der

Herrn Engler und Riehm, eine „Reclamation“ an diese Herren zu richten.

Der Versicherung der genannten Herren, dass sie unabhängig, wenn auch später wie ich auf demselben Wege zu denselben Resultaten gekommen sind, messe ich vollen Glauben bei. Indessen gestatte ich mir gegenüber den Ansichten der Herrn Engler und Riehm die Frage, welchen Nutzen es der Wissenschaft bringt, wenn einmal publicirte Resultate ein halbes Jahr später, ohne dass wesentlich neue Gesichtspunkte eröffnet worden, nochmals selbständig von anderer Seite veröffentlicht werden.

Die hier skizzirten thatsächlichen Verhältnisse werden nicht berührt durch den Umstand, dass die Herren Engler und Riehm mit meiner später entwickelten Ansicht über die Entstehung der Base  $C_{11}H_{11}N$  nicht übereinstimmen.<sup>1)</sup> Zur Zeit ihrer Publication war ihnen meine zweite Abhandlung, in der ich diese Ansicht darlege, ja wie sie selbst angeben, nicht bekannt.

Bezüglich dieses Punktes wiederhole ich hier, dass ich bei den von mir innegehaltenen Bedingungen, die, was Druck und Temperatur anbelangt, gegen die in meiner ersten Mittheilung angegebenen erheblich modificirt sind, aus reinem Aceton und Anilin keine Spur einer Chinolinbase erhalten habe, und dass nur ein Zusatz von Aldehyd und dann schon bei Wasserbadtemperatur, die Bildung der Base veranlasst. Weitere Mittheilungen werde ich in meiner ausführlichen Publication bringen.

Im Uebrigen behalte ich mir die ungestörte Bearbeitung des mir in meinen Publicationen reservirten Gebietes vor, während ich andererseits auf das von Herrn Engler beanspruchte Gebiet: Einwirkung reiner Ketone auf Amidokörper keinen Anspruch erhebe.

Leipzig, im December 1885.

C. Beyer.

<sup>1)</sup> Vergl. Dies Journ. [2] 82, 125.





Hötte: Einwirk. von Phenylhydrazin auf Anhydride etc. 9

# Einwirkung von Phenylhydrazin auf Anhydride organischer Säuren;

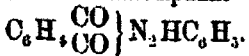
vorläufige Notiz

von

B. Hötte.

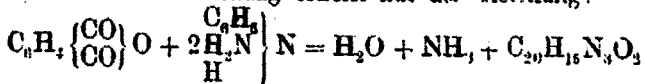
Unter Hinweis auf die Erwähnung<sup>1)</sup> einer Versuchsreihe, welche ich auf Veranlassung des Herrn Prof. von Meyer begonnen habe, möchte ich die bisher erlangten Resultate kurz mittheilen, um in gleicher Richtung ungestört weiter arbeiten zu können.

Durch Erhitzen gleicher Molec. Phtalsäureanhydrid und Phenylhydrazin auf 150° wird Wasser abgespalten, das harzige, dunkelroth gefärbte Product giebt, nachdem es mit kaltem Alkohol extrahirt ist, an siedenden eine in schön gelben Nadeln krystallisirende Verbindung von 177°—178° Schmelzpunkt ab: das Phtalylphenylhydrazin:



Kochende Kalilauge zerlegt dasselbe in Phenylhydrazin und Phtalsäure. Salzsäure bewirkt die analoge Spaltung erst bei 150°. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phtalylphenylhydrazin (bei 160°—170°) bildet sich das Benzoylderivat des letzteren:  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \right\} N_2 (C_6H_5 CO) C_6H_5$ , aus Benzol in weissen Tafeln von 193° Schmelzpunkt krystallisirend. Salpetrige Säure verwandelt das Phtalylphenylhydrazin in eine schön krystallisirende Verbindung, vermuthlich sein Nitrosoderivat.

Lässt man 2 Mol. Phenylhydrazin auf 1 Mol. Phtalsäureanhydrid einwirken, so spaltet sich ausser Wasser Ammoniak ab. Aus dem zähen rohen Producte lässt sich ein in schwach gefärbten Prismen (von 210° Schmelzpunkt) krystallisirender Körper von der Zusammensetzung:  $C_{20}H_{15}N_3O_2$  isoliren. Seine Entstehung erhellt aus der Gleichung:



Von ähnlichen, mit anderen Säureanhydriden ausgeführten Versuchen sei erwähnt, dass durch Wechselwirkung gleicher Mol. Bernsteinsäureanhydrid und Phenylhydrazin das Succinylphenylhydrazin:  $C_2H_4 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \right\} N_2 H(C_6H_5)$  ent-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 32, 239.

## 100 Pfitzinger: Chinolinderivate aus Isatinsäure.

steht, ein in Blättchen von 156° Schmelzpunkt krystallisirender Körper.

Mit der Frage, welche Wasserstoffatome des Phenylhydrazins mit dem Sauerstoffatom der Anhydride sich vereinigen, bin ich jetzt beschäftigt und hoffe, bald über sämtliche Versuche ausführlich berichten zu können.

Leipzig, Universitätslaboratorium, December 1885.

### Chinolinderivate aus Isatinsäure;

Vorläufige Mittheilung

von

W. Pfitzinger.

Im Vorliegenden möchte ich kurz über eine Reaction berichten, welche analog der Chinolinsynthese von P. Friedländer und C. F. Göhring<sup>1)</sup> aus Orthoamidobenzaldehyd verläuft, die aber direkt zu Carbonsäuren der Chinolinreihe führt.

Aceton vermag sich in alkalischer Lösung mit Isatinsäure unter Austritt von 2 Mol. Wasser zu einer Säure zu condensiren, deren Zusammensetzung die einer Methylchinolincarbon-säure ist. Dieselbe löst sich reichlich in heissem Wasser, viel schwerer in kaltem. Sie reagiert in wässriger Lösung auf Lackmuspapier stark sauer, wird aber andererseits von verdünnten Mineralsäuren namentlich beim Erwärmen leicht aufgenommen. Ihr Silbersalz, welches in mikroskopischen Nadeln krystallisirt, ist auch in heissem Wasser ausserordentlich schwer löslich. Der Schmelzpunkt der Säure liegt zwischen 240° und 241°. Wird sie über diese Temperatur hinaus erhitzt, so entwickelt sie stark den bekannten Chinolingeruch. Allen bis jetzt beobachteten Eigenschaften nach, scheint sie identisch zu sein mit der von C. Böttinger<sup>2)</sup> aus Anilin und Brenztraubensäure dargestellten Aniluvitonsäure.

Wie Isatinsäure werden sich vermuthlich auch substituirte Isatinsäuren und dem Aceton analog seine Homologen, sowie Keton-säuren und Aldehyde verhalten. Ueber diese in Aussicht genommenen Untersuchungen hoffe ich bald ausführlichere Mittheilungen machen zu können.

Leipzig, Universitätslaboratorium im December 1885.

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 15, 2573. 16, 1883.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 188, 336 u. 191, 321. Ber. Berl. chem. Ges. 14, 90. 133 u. 15, 2357.

## Schwefelhaltige Substitutionsderivate der Buttersäure, Isobuttersäure und Isovaleriansäure;

von

J. M. Lovén.

Durch Ersatz von Wasserstoff mittelst zweiwerthigen Schwefels lassen sich von den Fettsäuren Verbindungen ableiten, welche zu einander in denselben Beziehungen stehen wie Sulphydrate, Bisulfide und Monosulfide, zugleich aber Säuren sind. Derartige Derivate sind indessen bislang nur von der Essigsäure und Propionsäure bekannt.

Selbst mit dem Studium der betreffenden Abkömmlinge der Propionsäure vor einiger Zeit beschäftigt<sup>1)</sup>, habe ich später einige Homologe derselben untersucht. Wie ich schon mitgetheilt habe<sup>2)</sup>, lassen sich die Thiodiglycolsäure und Thiodilactylsäure durch Oxydation in die den Sulfonen correspondirenden Sulfondiessigsäure und Sulfondipropionsäure überführen. Letztere zeigten sich in mancher Beziehung interessant, namentlich wegen ihrer Analogie mit Acetessigsäure, Malonsäure u. s. w., insofern man ganz wie bei jenen von einem niedrigeren Homologen ausgehend zu höheren gelangen konnte. So wurden aus der Sulfondiessigsäure die Sulfonderivate der Propionsäure, Buttersäure und Isobuttersäure dargestellt, und das Propionsäurederivat mit der aus Thiodilactylsäure durch Oxydation erhaltenen Säure identisch befunden.

Indessen blieb noch die Lücke auszufüllen, die Darstellung der Sulfonderivate der Buttersäuren aus diesen selbst durch Ueberführen in Thiosäuren und Oxydiren der letztgenannten zu versuchen und die so eventuell erhaltenen Verbindungen mit den auf andere Weise dargestellten zu vergleichen.

<sup>1)</sup> Dies Journ. [2] 29, 366.

<sup>2)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 17, 2817.

102 Lovén: Schwefelhaltige Substitutionsderivate der  
Thioderivat der Normalbuttersäure ( $\text{HOOC}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub>S.

Aequivalente Mengen Normalbuttersäure (von C. A. F. Kahlbaum bezogen) und Brom wurden zusammen im zugeschmolzenen Rohre 5—6 Stunden auf  $120^\circ$ — $180^\circ$  erhitzt. Der Rohrinhalt war fast vollständig entfärbt; beim Oeffnen entwich eine beträchtliche Menge Bromwasserstoff. Da die Reindarstellung der  $\alpha$ -Brombuttersäure oder eines Salzes derselben wenig Aussicht auf Erfolg hatte, so wurde das Produkt sofort auf den Aethyläther verarbeitet. Für diesen Zweck genügt es, den noch bromwasserstoffhaltigen Rohrinhalt mit dem gleichen Volumen Alkohol kurze Zeit auf dem Wasserbade zu digeriren, wobei Bromwasserstoff ganz wie Chlorwasserstoff die Aetherbildung herbeiführt. Das durch Wasser niedergeschlagene Oel wurde mit Sodalösung und dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorecalcium getrocknet und rectificirt. Anfangs gingen etwas Aethylbromid und Buttersäureäthyläther über. Das zwischen  $170^\circ$  und  $185^\circ$  Uebergegangene wurde für sich nochmals destillirt, wobei die Hauptmenge zwischen  $175^\circ$  und  $180^\circ$  überging. Der  $\alpha$ -Brombuttersäureäthyläther siedet nach Tupolew<sup>1)</sup> nicht ganz unzersetzt bei  $178^\circ$ .

Der so erhaltene Aether bildet eine in Wasser unter-sinkende, leicht bewegliche Flüssigkeit von in der Kälte angenehmem, in der Wärme etwas stechendem Geruch.

In 2 Mol. Brombuttersäureäther wurde ein Gemisch von je 1 Mol. Kaliumsulfhydrat und Kalihydrat in alkoholischer Lösung gefügt; es trat sofort unter Wärmeentwicklung Reaction ein, und die Masse wurde durch ausgeschiedenes Bromkalium breiig. Um die Einwirkung sicher zu vollenden, wurde einige Zeit auf dem Wasserbade digerirt. Als nachher Wasser hinzugefügt wurde, schied sich ein dickliches, schweres Oel von höchst penetrantem, ekelhaftem Geruch ab.

Dieses Oel, welches als Thiodibuttersäureäther anzusehen war, habe ich bei der ersten Darstellong durch Kochen mit Barytwasser zersetzt. So entstand ein dem Baryumthiodilactat sehr ähnliches, wie dieses körnig krystallinisches, fast

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 171, 249.

unlösliches Baryumsalz. Indessen war es äusserst schwierig, in dieser Weise die Verseifung zu Ende zu führen. Das Oel wird äusserst langsam angegriffen, und das ausgeschiedene Salz bildet damit eine an der Glaswand fest haftende Schicht, weshalb das Sieden unter heftigem Stossen erfolgt, wodurch leicht das Gefäss zersprengt wird. Besser wird die Verseifung mit alkoholischem Kali ausgeführt, und das Kaliumsalz nach der Entfernung des Alkohols mit Chlorbaryum in der Siedhitze gefällt.

Das Baryumsalz wurde mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure digerirt, und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Bei genügender Concentration schieden sich ölige Tropfen ab, die nach dem Erkalten strahlig krystallinisch erstarrten. Zugleich krystallisirte aus der wässerigen Lösung eine kleinere Menge von Nadeln. Die Krystallmasse wurde durch Abgiessen von der schwefelsäurehaltigen Mutterlauge getrennt, durch Pressen zwischen Filtrirpapier von einer anhaftenden öligen Substanz möglichst befreit und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Die so erhaltene  $\alpha$ -Thiodibuttersäure<sup>1)</sup> bildet seidenglänzende, besen- oder halbkugelförmig gruppirte Nadeln von 105° Schmelzpunkt. In heissem Wasser ist sie sehr, in kaltem ziemlich leicht löslich, weniger jedoch als die Thiodilactylsäure. Wie diese ist die Thiodibuttersäure in schwefelsäurehaltigem Wasser weniger löslich als in reinem, und scheidet sich aus jener Lösung in der Wärme bei genügender Concentration zunächst ölig aus.

<sup>1)</sup> Dieser Name ist allerdings nicht in strenger Consequenz mit der üblichen und auch von mir angewandten Nomenclatur gewählt, da als Thio-Verbindung eine solche bezeichnet wird, welche aus demjenigen Körper, dessen Name als zweites Glied mit Thio verbunden ist, durch Ersetzen von Sauerstoff mit zweiwerthigem Schwefel abgeleitet gedacht werden kann. Da indessen mit wenigen Ausnahmen für die höheren Homologen der Glycolsäure und Milchsäure keine anderen Namen, als Oxy-säuren eingebürgert sind, sollte die obige Säure: Thiodioxybuttersäure genannt werden, ein gewiss bei weitem mehr misszuverstehender Name, als der oben benutzte.

## Analyse:

- 0,3130 Grm, gaben 0,5340 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1990 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 0,1829 Grm. lieferten 0,2107 Grm.  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet:		Gefunden:	
		1.	2.
$\text{C}_8$	= 96	46,80	46,53%
$\text{H}_{14}$	= 14	6,80	7,06%
S	= 32	15,53	—
$\text{O}_4$	= 64	81,07	15,82%
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	208	100,00	

Das Baryumsalz erinnert, wie gesagt, sehr an das Baryumthiodilactat, es ist wie dieses wasserfrei. Eine Baryumbestimmung ergab:

Gefunden:	Berechnet für $\text{BaC}_8\text{H}_{14}\text{SO}_4$
Ba 39,7	40,17 %

Sulfondibuttersäure  $(\text{HOCOC}_3\text{H}_7)_2\text{SO}_2$ .

Einige Gramm Thiodibuttersäure wurden mit Sodalösung gesättigt, und die etwa einprocentige Lösung einer der Säure gleichen Menge Kaliumpermanganat hinzugefügt. Da in der Kälte auch nach längerem Stehen eine Reaction nicht eingetreten war, so wurde auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Permanganats digerirt. Das stark concentrirte, mit Schwefelsäure versetzte Filtrat wurde mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Aethers blieb ein saurer Syrup zurück, welcher im Exsiccator allmählich krystallisirte. Die abgepresste Krystallmasse wurde in wenig heissem Wasser gelöst und einige Zeit sich selbst überlassen. Dabei schieden sich gut ausgebildete spitze, anscheinend quadratische Octaëder aus, die der n. a. O. beschriebenen aus Sulfondiessigäther, Natriumäthylat und Jodäthyl dargestellten Säure ganz ähulich aussahen. Wie diese, schmelzen die Krystalle bei  $152^\circ$ .

## Analyse:

0,3565 Grm. gaben 0,5275 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1973 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet:		Gefunden:	
C	40,34	40,35 %	
H	5,88	6,15 %	

Die Identität der auf verschiedene Art dargestellten

Säuren scheint also zweifellos.<sup>1)</sup> Dadurch ist auch die aus dem Natriumsulfondiessigäther und Jodäthyl erhaltene Säure als ein wahrer Abkömmling der Normalbuttersäure erkannt, da wegen ihrer Entstehungsweise aus den genannten Substanzen die Möglichkeit, dass die Säure nach der Formel:



constituirt wäre, nicht ausgeschlossen war. Andererseits hat man in der Bildung derselben Sulfonsäure auf zweierlei Weise eine neue Bestätigung der angenommenen Constitution des aus Brom und Buttersäure entstehenden Substitutionsderivates.

#### Derivate der Isobuttersäure.

Aequivalente Mengen Brom und Isobuttersäure (von C. A. F. Kahlbaum) wurden in Einschmelzröhren 4 bis 5 Stunden auf 130°—140° erhitzt. Nach dem Entweichen des Bromwasserstoffs krystallisirte der Rohrinhalt vollständig; die so erhaltene  $\alpha$ -Bromisobuttersäure wurde zwischen Fliesspapier abgepresst.

Zunächst machte ich den Versuch, Kaliumsulfid auf ein Alkalisalz der Bromisobuttersäure in wässriger Lösung einwirken zu lassen. In der Kälte war keine Umsetzung zu bemerken, beim gelinden Erwärmen trat eine von müssiger Gasentwicklung begleitete Reaction ein. Nachdem das Sulfid verschwunden war, wurde Schwefelsäure hinzugefügt, und die Lösung mit Aether ausgeschüttet. Aus der Aetherlösung krystallisirte eine in Wasser, Alkohol und Aether äusserst leicht lösliche Säure in langen, glänzenden Nadeln, welche bei 78°—79° schmolzen. In einem Rohr erwärmt sublimirte die Säure, schon bevor sie schmolz. Sie erwies sich übrigens als schwefelfrei. Die Analyse ergab:

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ :		Gefunden:
C	46,15	45,89 %
H	7,67	7,71 %

<sup>1)</sup> Eine vergleichende krystallographische Untersuchung dieser Säuren dürfte indessen nicht ohne Interesse sein; Resultate einer solchen hoffe ich bald mittheilen zu können.

Die Säure ist also Oxyisobuttersäure (Acetonsäure), offenbar dadurch entstanden, dass das Kaliumsulfid in der wässerigen Lösung einfach wie Alkalihydrat unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff eingewirkt hatte.

Nun blieb noch das bei der Normalbuttersäure eingehaltene Verfahren zu versuchen. Durch Digeriren der mit etwas concentrirter Schwefelsäure versetzten alkoholischen Lösung der Bromisobuttersäure und Fallen mit Wasser wurde der Aethyläther als eine angenehm nach Himbeeren und zugleich nach Pfeffermünze riechende Flüssigkeit gewonnen. Dieser Aether wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumsulfid in alkoholischer Lösung versetzt. Es traten dieselben Erscheinungen wie bei dem Brombuttersäureäther ein. Das mit Wasser niedergeschlagene Oel hatte einen äusserst durchdringenden, lange haftenden Geruch (nach Kopfschweiss). Barytwasser wirkte auch bei anhaltendem Digeriren nur wenig ein; daher wurde die Verseifung mit alkoholischem Kali versucht. Ein beträchtlicher Niederschlag von Bromkalium entstand damit. Trotzdem ich das Kaliumsulfid im Ueberschuss angewandt hatte, war also eine erhebliche Menge Bromisobuttersäureäthyläther unangegriffen geblieben. Die Reaction war demnach nicht einfach nach der Gleichung:



vor sich gegangen. Von dem Filtrat wurde der Alkohol abdestillirt. Der alkalische, syrupöse Rückstand trübte sich nach Zusatz von Wasser unter Ausscheidung eines Oels, welches den penetranten Geruch in hohem Grade besass und mit Aether aufgenommen wurde. Die wässrige Lösung wurde angesäuert und wieder mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein unkrystallisirbarer Syrup zurück, welcher mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt und von einem braunen, flockigen Niederschlag abfiltrirt wurde. Aus dem Filtrate schied sich beim Erwärmen ein Barymsalz in haarfeinen, voluminösen gruppirten Nadeln aus, die abfiltrirt und mit etwas heissem Wasser gewaschen wurden.



Thiodiisobuttersäure (Thiodiacetonsäure)  
 $\{\text{HOCOC}(\text{CH}_3)_2\}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ .

Obiges Baryumsalz wurde mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, und das Filtrat auf dem Wasserbade concentrirt, bis Krystalle sich auszuscheiden begannen. Beim Erkalten krystallisirte die Thiodiisobuttersäure fast vollständig aus, und wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Die Säure bildet ziemlich grosse, aber selten gut ausgebildete Tafeln oder dicke Prismen. Sie ist in kaltem Wasser nicht besonders leicht, in heissem sehr löslich. In 20 procentiger Schwefelsäure ist sie so gut wie unlöslich. Die Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallwasser und werden in gelinder Wärme undurchsichtig. Schon unter  $100^\circ$  fängt die Säure an, langsam zu sublimiren.

## Analysen:

1. 0,3685 Grm. verloren bei  $90^\circ$  0,0308 Grm. (Auf dem oberen Uhrglase war ein kaum sichtbarer Anflug von sublimirter Säure zu bemerken.

2. 0,3004 Grm. bei  $100^\circ$  getrocknete Säure gaben 0,5010 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1876 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

3. 0,4125 Grm. ebenfalls bei  $100^\circ$  getrocknet gaben 0,4845 Grm.  $\text{BaSO}_4$ .

1.			
Berechnet für	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ :	Gefunden:	
	$\text{H}_2\text{O}$ 8,04		8,47 %
Berechnet für	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{SO}_4$ :	Gefunden:	
		2.	3.
C	46,00	47,05 %	—
H	6,90	7,18 %	—
S	16,68	—	16,06 %

Das Baryumsalz  $\text{Ba}(\text{OCOC}_2\text{H}_5)_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$  bildet gypsähnliche Nadeln, die, einmal auskrystallisirt, in kaltem wie in heissem Wasser fast unlöslich sind. In Salzsäure oder Essigsäure ist das Salz leicht löslich. Durch Zusatz von Ammoniak und Erwärmen wird es aus der salzsauren aber nicht aus der essigsauren Lösung wieder abgeschieden.

## Resultat der Analyse:

	Berechnet:	Gefunden:
$\text{H}_2\text{O}$ (Krystallwasser)	9,55	9,08 %
Ba (im wasserfreien Salz)	40,18	40,14 %

Sulfondiisobuttersäure  $\{ \text{HOCOC}(\text{OH}_2)_{1/2} \}_2 \text{SO}_2$ .

Thiodiisobuttersäure wurde in Natriumcarbonat gelöst, und ihre gleiche Menge Kaliumpermanganat in einprocentiger Lösung hinzugefügt. In der Kälte schien keine Reaction einzutreten, beim Erwärmen wurde indessen das Permanganat unter Ausscheidung von Mangansuperoxyd allmählich entfärbt. Das zur Syrupdicke concentrirte Filtrat wurde mit 20 procentiger Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt und einige Zeit stehen gelassen, wobei das Oxydationsprodukt fast vollständig in glänzenden Blättchen auskrystallisirte. Behufs Reinigung wurde die Säure aus Aether umkrystallisirt

## Analyse:

0,2714 Grm. gaben 0,4046 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1528 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	40,34	40,86 %
H	5,88	6,25 %

Durch Neutralisiren derselben mit Barythydrat wurde das Baryumsalz dargestellt, welches aus heissem Wasser in glänzenden, büschelförmig gruppirten, schwer löslichen Nadeln krystallisirte.

## Resultate der Analyse:

	Gefunden:		Berechn. für $\text{Ba}(\text{OCOC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{SO}_2$ + $3\text{H}_2\text{O}$ :	
	1.	2.	3.	
$\text{H}_2\text{O}$	11,8	11,5 (bei 100°)	12,5 (bei 120°)	12,6 %
Ba	32,3	31,9	—	32,1 %

Die Analyse 1 ist die schon in den Ber. Berl. chem. Ges. 17, 2824 angeführte für das Salz der aus der Sulfondiessigsäure dargestellten Säure.<sup>1)</sup>

Trotzdem ich den Schmelzpunkt der durch Oxydation der Thiodiacetonsäure erhaltenen Sulfondiisobuttersäure nicht ganz mit dem a. a. O. für die aus Sulfondiessigäther dar-

<sup>1)</sup> Aus Versehen sind a. a. O. als für die Formel  $\text{BaC}_2\text{H}_5\text{SO}_2$  +  $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  berechnet der Baryumgehalt 32,1 % und der Wassergehalt 10,8 % aufgeführt. Ersterer entspricht indessen, wie man prüfen kann, einem Salz mit 3 Mol. Wasser. Da das Salz sich nicht ganz unzersetzt völlig entwässern lässt, muss die Baryumbestimmung jedenfalls für die Zusammensetzung mehr entscheiden, als der Gewichtsverlust beim Trocknen.

gestellte übereinstimmend fand, sondern zwischen 182° und 186° schwankend, kann ich bei der vollständigen Uebereinstimmung in dem sonstigen Verhalten der betreffenden Säuren an ihrer Identität nicht zweifeln. Der Schmelzpunkt lässt sich nämlich nicht scharf bestimmen, da er mit der Zersetzungstemperatur zusammenfällt. In der That fand ich einen niedrigeren Schmelzpunkt bei langsamem Erhitzen als bei schnellem.

Hoffentlich wird die erwartete Identität sich durch eine vergleichende krystallographische Untersuchung endgültig bestätigen lassen.

#### Nebenprodukte bei der Reaction zwischen Kaliumsulfid und Bromisobuttersäureäthyläther.

Die Ausbeute an Thiodiisobuttersäure bei dieser Reaction ist wegen der, wie oben angedeutet, stattfindenden Nebenreactionen ziemlich gering.

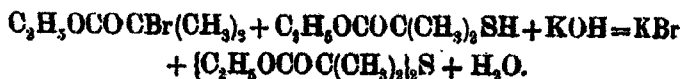
Das Filtrat von dem Baryumthiodiisobutytrat enthält ein gummiartiges Baryumsalz, das durch Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure eine leicht lösliche Säure gab, die ich nicht zur Krystallisation zu bringen vermochte.

Näher habe ich diesen in beträchtlicher Menge entstehenden Körper nicht untersucht.

Bei der Verseifung des Produkts der Einwirkung von Kaliumsulfid auf Bromisobuttersäureäther wurde, wie oben gesagt, eine penetrant riechende Flüssigkeit aus der alkalischen Lösung beim Zusatz von Wasser ausgeschieden und mit Aether aufgenommen. Da die Aethyläther der Thio-glycolsäure und Thiomilchsäure ebenfalls äußerst unangenehm und haftend riechen, während die Aether der Thiodi-glycolsäure, resp. Thiodilactylsäure einen nur schwachen und nicht gerade unangenehmen Geruch besitzen, so war zu vermuthen, dass der Aethyläther der Thioacetonsäure zugegen sei. Die Entstehung dieses Körpers ist leicht erklärlich durch die Annahme, dass bei der Mischung alkoholischer Lösungen von Kaliumhydrat und -sulfhydrat, diese nicht oder wenigstens nicht vollständig auf einander unter Bildung

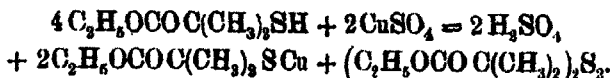
## 110 Lovén: Schwefelhaltige Substitutionsderivate der

von Sulfid einwirken, sondern ganz oder theilweise unverändert bleiben.<sup>1)</sup> Wenn man annimmt, dass Kaliumsulfid in der Lösung nicht existirt, ist der Thiodiacetonsäureäther als secundäres Product anzusehen, nach folgenden Gleichungen entstanden:



Dies ist um so wahrscheinlicher, als die vollständig analoge Reaction für die Chlorpropionsäure direkt nachgewiesen ist.<sup>2)</sup>

Um das vermuthete Vorhandensein des Thioacetonsäureäthers nachzuweisen, wurde die genannte Aetherlösung mit einer Lösung von Kupfersulfat geschüttelt. Die Aetherschicht färbte sich gelblich und schied nach einiger Zeit einen blassgelben krystallinischen Niederschlag aus. Dieser zeigte sich unter dem Mikroskope als aus feinen verfilzten Nadeln bestehend und war in Wasser, Säuren und Alkalien ganz, in Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich und konnte also nicht umkrystallisirt werden. Eine Kupferbestimmung gab 32,7% Cu statt 30,0%, die sich für  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO C}(\text{CH}_3)_2\text{SCu}$  berechnen. Die mir noch zur Verfügung stehende Menge der Substanz genügte nicht zu einer Verbrennung. Trotz dem etwas zu hohen Kupfergehalt ist der Körper zweifellos als ein Aethyläther der Cuprothioacetonsäure  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO C}(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{Cu}$  anzusehen, entstanden nach der Gleichung:



Der Aether der Dithiodiacetonsäure sollte demnach zugleich mit der Kupferverbindung entstehen und wäre in der Aetherlösung zu suchen. Nach dem Addampfen des

<sup>1)</sup> Vergl. Kolbe, dies. Journ. [2] 4, 412 und Claësson, das. [2] 15, 218.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 29, 368.

Aethers blieb ein höchst unangenehm riechendes Oel zurück, das mit Kali in alkoholischer Lösung digerirt wurde. Der Alkohol wurde abdestillirt, Wasser hinzugegeben und das Filtrat angesäuert; ein krystallinischer Niederschlag schied sich aus, der mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem umkrystallisirt wurde.

So resultirten dünne Tafeln, die in reinem Zustande silberglänzend sind; doch haftet eine gelbliche Farbe hartnäckig an. Der Körper ist in kaltem Wasser fast unlöslich und löst sich auch in heissem nicht reichlich.

Sowohl nach den Analysen als nach seinem sonstigen Verhalten ist er unzweifelhaft als eine Dithiodiisobuttersäure (Dithiodiaceton säure)  $(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2)_2\text{S}_2$  aufzufassen.

#### Analysen:

- 0,2404 Grm. lieferten 0,4584 Grm.  $\text{BaSO}_4$ .
- 0,1646 Grm. gaben 0,2411 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,0944 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
C	40,84	—	39,95
H	5,88	—	6,98
S	26,89	26,19	—
O	26,89	—	—
	<hr/> 100,00		

Jetzt war zu versuchen, ob sich die Säure gegen Reductionsmittel der Dithiodiglycolsäure und Dithiodilactylsäure analog verhalte.

Zink und Salzsäure oder Schwefelsäure wirkten auf dieselbe so gut wie nicht ein, wohl wegen ihrer fast vollständigen Unlöslichkeit in Säuren. Es wurde dann zu der in Wasser suspendirten Säure Natriumamalgam gesetzt. Da die Reaction in stark alkalischer Lösung träge von Statten ging, so wurde das Alkali von Zeit zu Zeit mit Schwefelsäure abgestumpft, bis schliesslich kein Niederschlag von Dithiosäure mehr entstand. Durch Schütteln der angesäuerten Lösung mit Aether und Abdampfen der ätherischen Flüssigkeit resultirte eine ölige Säure, welche einen ähnlich unangenehmen Geruch besass, wie die Thioglycolsäure und Thiomilchsäure. Da die mir zur Verfügung stehende Menge für eine Darstellung von Derivaten zu gering war, musste ich

mich mit der Beobachtung einiger Reactionen begnügen. Kupferacetat im Ueberschuss giebt eine violette Färbung, die beim Zufügen von Salzsäure in ein schnell verblissendes Roth übergeht. Nachdem diese Farbe verschwunden ist, schlägt sich Dithiosäure nieder. Neutrales, nicht überschüssiges Eisenchlorid giebt mit einer rein wässerigen oder einer nur mit Essigsäure angesäuerten Lösung der Säure eine tief purpurrothe Färbung, welche allmählich wieder verschwindet. Wird die so entfärbte Lösung alkalisch gemacht, so nimmt sie an der Luft eine ganz ähnliche rothe Farbe an, die sich deutlich von der Oberfläche nach unten verbreitet und mehrere Stunden hindurch dauert. Die schliesslich entfärbte Lösung giebt mit Salzsäure einen krystallinischen Niederschlag von Dithiosäure.

Um diese Reactionen zu erhalten, muss man indessen genau, wie vorgeschrieben, verfahren. Fügt man zur sauren Lösung zu viel Eisenchlorid hinzu, so bekommt man nur einen Niederschlag von Dithiosäure und auch beim Zufügen von Alkali keine Färbung; setzt man zur Alkalisalzlösung der Thioacetonsäure, ohne sie zuvor mit Essigsäure sauer zu machen, Eisenchlorid, oder übersättigt man die mit letzterem versetzte noch nicht entfärbte saure Lösung mit einem Alkali, so bekommt man gewöhnlich nur einen Niederschlag von Eisenoxydhydrat.

Durch obige Reactionen erinnert die Thioacetonsäure sehr an die Thioglycolsäure und Thiomilchsäure, lässt sich aber auch von jenen deutlich unterscheiden.

### Schwefelderivate der Isovaleriansäure.

Isovaleriansäure (von Dr. Th. Schuchardt bezogen) und Brom wurden zu gleichen Mol. im zugeschlossenen Rohr auf 130°—140° bis zur Entfärbung erhitzt. Das Produkt wurde in bekannter Weise ätherificirt und das Aethergemisch, da es für sich nur unter starker Zersetzung destillirbar war, mit Wasserdampf übergetrieben. Anfangs ging eine auf dem Wasser schwimmende Flüssigkeit von Bromäthyl und Aethylisovalerat über. Sobald die übergelassenen Oeltropfen im Wasser untersanken, wurde die Vorlage ge-

wechselt, und die Destillation, so lange noch irgend erhebliche Mengen Oel übergingen, fortgesetzt. Im Destillirgefässe blieb ein mit Wasserdampf äusserst langsam destillirendes dickes Liquidum, welches nicht näher untersucht wurde.

Der als ein schweres, angenehm riechendes Oel erhaltene Bromisovaleriansäureäther wurde ganz wie der Bromisobuttersäureäther behandelt. Auch hier schienen Nebenreactionen unter Bildung von einer höchst widrig riechenden Substanz stattzufinden. Das Baryumsalz der Thiodiisovaleriansäure wurde nur in geringer Ausbeute und stark verunreinigt erhalten. Um gereinigt zu werden, wurde es in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak in der Wärme gefällt. Es bildet ein körniges in Wasser unlösliches Pulver.

0,0950 Grm. lieferten	0,0585 Grm. BaSO <sub>4</sub> .	
Berechnet für	BaC <sub>10</sub> H <sub>16</sub> SO <sub>4</sub> :	Gefunden:
Ba	37,1	36,2

#### Thiodiisovaleriansäure (HOCOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S.

Das Baryumsalz wurde mit überschüssiger, sehr verdünnter Schwefelsäure in der Wärme zersetzt, das Filtrat trübte sich beim Concentriren im Wasserbade zuletzt milchig unter Ausscheidung von öligen Tropfen, die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrten.

Die kleinen glänzenden Krystalle sind in kaltem Wasser sehr wenig löslich, in heissem schmelzen sie vor der Lösung und scheiden sich beim Erkalten zunächst ölig aus. In schwefelsäurehaltigem Wasser sind sie in der Kälte fast unlöslich.

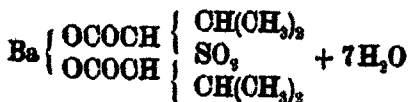
0,1474 Grm. gaben	0,2791 Grm. CO <sub>2</sub> und	0,1109 Grm. H <sub>2</sub> O.
Berechnet:	Gefunden:	
C	51,8	51,6
H	7,7	8,86

#### Sulfondiisovaleriansäure (HOCOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>.

Zu einer alkoholischen Lösung von 2 Mol. Natriumäthylat wurde 1 Mol. Sulfondiessigäther und unmittelbar darauf 2 Mol. Isopropyljodid gesetzt, und das Gemenge im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 120° erhitzt. Beim

## 114 Lovén: Schwefelhaltige Substitutionsderivate der

Oeffnen des Rohrs entwich ziemlich viel Kohlensäure. Der Inhalt wurde mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, der ölige Rückstand nach dem Verdampfen des Aethers mit Barytwasser verseift, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure abgeschieden, und das Filtrat zur Syrupdicke concentrirt. Nach einiger Zeit schieden sich Krystalle aus, die, von der dicken Mutterlauge durch Abwaschen mit kaltem Wasser befreit, aus heissem umkrystallisirt wurden. Dabei entstanden in ziemlich geringer Menge sternförmig gruppirte, seideglänzende Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich waren. Gemäss der Entstehungsweise und Analyse sind sie als das Baryumsalz der  $\alpha$ -Sulfondiisovaleriansäure:



anzusehen.

1. 0,1750 Grm. bei 120° getrocknetes Salz lieferten 0,1015 Grm. BaSO<sub>4</sub>.

2. 0,2490 Grm. krystallisirtes Salz verloren bei 120° 0,0567 Grm. Der Rückstand gab 0,1075 Grm. BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet:	Gefunden:	
für BaC <sub>10</sub> H <sub>16</sub> SO <sub>6</sub>	1.	2.
Ba 84,16	34,11	34,30 %

Berechnet:	Gefunden:	
für BaC <sub>10</sub> H <sub>16</sub> SO <sub>6</sub> + 7H <sub>2</sub> O		
H <sub>2</sub> O 28,9	24,1 %	

Als das Salz mit Schwefelsäure zersetzt und das Filtrat verdampft wurde, schied sich bei genügender Concentration ein Oel aus, das ich nicht zum Krystallisiren bringen konnte. Die Menge desselben war übrigens zu unbedeutend für weitere Versuche.

Die dickliche Mutterlauge, woraus das Baryumsalz bei seiner Darstellung unkrystallisirt war, gab beim vollständigen Eintrocknen eine gummiartige Masse, die in weit grösserer Menge als das krystallisirte Salz erhalten wurde. Irgend welche charakteristische Substanz konnte ich daraus nicht isoliren.

Mit der geringen Menge (kaum 0,1 Grm.) der mir noch



## Buttersäure, Isobuttersäure u. Isovaleriansäure. 115

zur Verfügung stehenden Thiodiisovaleriansäure wurde ein Oxydationsversuch in der beschriebenen Weise vorgenommen. Das mit Aether der angesäuerten Lösung entzogene Produkt krystallisirte nicht und wurde in das Baryumsalz überführt. Es resultirte ein dem eben beschriebenen Baryumsulfondiisovalerat ganz ähnliches Salz, dessen Menge jedoch kaum 0,08 Grm. betrug.

0,0250 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 0,0144 Grm. BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet:	Gefunden;
Ba 84,16	83,9 %

An der Identität beider Salze ist wohl kaum zu zweifeln.

Als Resultate von allgemeinerer Bedeutung, welche aus der obigen Untersuchung hervorgegangen sind, mögen hier folgende hervorgehoben werden:

1. Wie die Sulfide der Alkoholradikale zu Sulfonen sich oxydiren lassen, so können schwefelsubstituirtte Fettsäuren (Sulfiddicarbonsäuren) in sulfurylsubstituirtte (Sulfondicarbonsäuren) ganz allgemein überführt werden.

2. In den Aethern dieser Sulfonsäuren sind je zwei Wasserstoffatome austauschbar, und zwar sind die so durch Einführung von Alkoholradikalen entstehenden Säuren „symmetrisch“ constituirt und mit den betreffenden durch Oxydation aus schwefelsubstituirtten Fettsäuren gebildeten Verbindungen identisch.

Der experimentelle Theil der vorstehenden Arbeit ist während des Wintersemesters 1884—1885 im Leipziger Universitätslaboratorium ausgeführt worden.

Lund, November 1885.

## Ueber Cyanursäure, Di- und Trithiocyanursäure;

von

Peter Klason.

Durch Untersuchungen von A. W. Hofmann über die Sulfocyanursäure<sup>1)</sup> und über normale alkylierte Melamine<sup>2)</sup> sehe ich mich veranlasst folgende Mittheilungen zu machen. Meine Untersuchungen über dasselbe Thema liegen schon über 1 $\frac{1}{2}$  Jahre im Drucke vor.<sup>3)</sup> In deutsche Sprache habe ich sie noch nicht übersetzt, hauptsächlich weil ich die Absicht hatte, meine Untersuchungen über Cyanverbindungen als ein abgeschlossenes Ganzes zu veröffentlichen.

Mich lebhaft der vielen schönen Arbeiten über Cyanverbindungen von A. W. Hofmann erinnernd, dessen Untersuchungen unsere Kenntniss dieser Verbindungen mehr als die irgend eines anderen jetzt lebenden Chemikers bereichert haben, finde ich mit Vergnügen, dass insofern unsere Arbeiten dem gleichen Ziel gegolten haben, wir auch im Wesentlichen zu denselben Resultaten gelangt sind. In einigen Theilen habe ich jedoch die Arbeit etwas weiter geführt. Folgendes kann daher als Ergänzung der Untersuchungen Hofmann's dienen.

Bei meinen Untersuchungen über Cyanurverbindungen bin ich stets vom Cyanurchlorid ausgegangen, über dessen Darstellung ein kurzes Referat<sup>4)</sup> bis auf Weiteres genügend sein dürfte.

### Trithiocyanursäure $(CN)_3(SH)_3$ .

Für die Darstellung dieser Säure habe ich folgendes Verfahren zweckmässig gefunden. Eine conc. wässrige Lösung von Kaliumsulfhydrat (4 Mol.) wird mit pulverisirtem

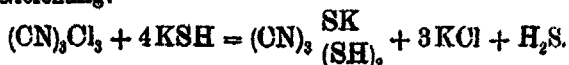
<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 18, 2196.

<sup>2)</sup> Das. S. 2755.

<sup>3)</sup> Bihang til k. Svenska Vet. Akad. Handlingar 9, Nr. 17 und 10, Nr. 6.

<sup>4)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 18, 198.

Cyanurchlorid (1 Mol.) versetzt. Im Anfange wird gelinde erwärmt, später verläuft die Reaction ohne äussere Erwärmung mit grosser Intensität. Dieselbe vollzieht sich nach der Gleichung:



Diese Darstellungsmethode der Trithiocyanursäure scheint mir besser zu sein als die von Hofmann angegebene. Er verreibt Cyanurchlorid und Natriumsulfid in trockenem Zustande mit einander. Es verdient auch hier erwähnt zu werden, dass eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat nur wenig auf Cyanurchlorid einwirkt, nicht einmal beim Erhitzen im geschlossenen Rohre bis 130°. Dieses Verhalten hängt wahrscheinlich von der vollständigen Unlöslichkeit des entstehenden Kalisalzes in Alkohol ab.

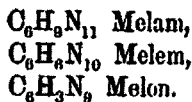
Aus einer sehr verdünnten Lösung ausgefällt, erhält man die Säure in mikroskopischen, kurzen Prismen von schwach gelblicher Farbe. Aus concentrirten Lösungen wird sie amorph und von beinahe weisser Farbe niedergeschlagen.

Wird Trithiocyanursäure mit Wasser gekocht, so zeigt dieses allmählich eine schwache Rhodanreaction, woraus folgt, dass die Säure bei dieser Operation spurenweise in Rhodanwasserstoff zerfällt. Mit Salzsäure erhitzt, zerfällt die Säure schon bei 130° glatt in Cyanursäure und Schwefelwasserstoff. Von übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung wird die Säure bei gewöhnlicher Temperatur zu Cyanursäure oxydirt. Ebenso wird sie von Salpetersäure bei gelinder Erwärmung in Cyanursäure verwandelt.

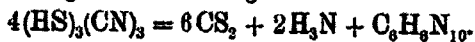
Die Säure selbst gibt, wie auch Hofmann anführt, keine Färbung mit Eisenchlorid, was sonst eine allgemeine Reaction der Sulfhydrate ist. Die erwartete Färbung tritt aber ein bei dem gesättigten Kalisalz. Wird dieses in concentrirter Lösung mit Eisenchlorid versetzt, so bringt jeder Tropfen Eisenchlorid einen weissen Niederschlag hervor, und die überstehende Flüssigkeit wird gelb gefärbt. Ist die Eisenchloridlösung sehr verdünnt, so tritt keine Fällung ein, die Lösung wird aber ziemlich intensiv gefärbt.

## 118 Klason: Ueber Cyanursäure, Di- u. Trithiocyanursäure.

Ueber das Verhalten der Säure beim Erhitzen erwähnt Hofmann folgendes: „Bei Temperaturen über 200° entwickelt die Säure den Dampf der Sulfoeyanursäure, die grössere Menge Sulfoeyanursäure wird aber dabei unter reichlicher Entwicklung von Schwefelwasserstoff verkohlt.“ Ich habe das Verhalten der Säure beim Erhitzen etwas eingehender verfolgt. Die Säure ist unschmelzbar und verflüchtigt sich bei anfangender Rothgluth, ohne zu verkohlen. Wird die vollkommen trockene Säure in siedendem Quecksilberbade erhitzt, so fängt die Säure an, sich langsam zu zersetzen. Man erhält ein Destillat, welches theils aus Rhodanwasserstoff, theils aus Schwefelkohlenstoff besteht. Wird das Erhitzen lange genug fortgesetzt, so geht der ganze Gehalt von Schwefel in diese Verbindungen über, doch ist die Zersetzung in Rhodanwasserstoff verhältnissmässig immer gering. Nachdem die Zersetzung bei 360° vollendet ist, erhält man als Rückstand in der Retorte eine graue, pulverförmige Masse, welche in ihren Eigenschaften dem Melam gleicht, aber sich in ihrer Zusammensetzung dadurch unterscheidet, dass sie die Elemente eines Molekül Ammoniak weniger enthält. Es ist ein wohl definirter Körper, welchen ich später unter dem Namen Melem beschreiben will. Die Verbindung hat die Zusammensetzung  $C_6H_6N_{10}$ . Man hat folgende Serie:



Die Hauptzerersetzung der Trithiocyanursäure verläuft somit nach folgender Gleichung:



Von den Salzen der Trithiocyanursäure hat Hofmann ein Natrium- und ein Baryumsalz beschrieben. Ich habe folgende Salze dargestellt.

Tertiäres Kalisalz,  $K_3S_3(CN)_3 + 3H_2O$ . Dieses Salz wird dadurch erhalten, dass man die Säure mit alkoholischem Kali im Ueberschuss versetzt. Das Salz wird zunächst als Oel niedergeschlagen, geht aber durch fortgesetzte Behandlung mit absolutem Alkohol in eine grobkrySTALLINISCHE Form

## Klason: Ueber Cyanursäure, Di- u. Trithiocyanursäure. 119

über; es wird mit Alkohol gewaschen, bis das überschüssige Alkali entfernt worden ist. Weder bei gewöhnlicher Temperatur noch im Vacuum verliert das Salz Wasser. Bei etwa 350° schmilzt es und geht in Rhodankalium über.

**Primäres Kalisalz.** Wird das neutrale Salz in Wasser gelöst und die Lösung unter Umschütteln mit einer Säure so lange versetzt, bis die entstehende Fällung wieder verschwindet, so krystallisirt ein Salz in gelblichen Prismen. Seine Zusammensetzung wird durch die complicirte Formel:  $3[\text{KH}_2\text{S}_3(\text{CH})_3 + 2\text{H}_2\text{O}] + (\text{HS})_3(\text{ON})_3$  ausgedrückt; Wasser zersetzt es in freie Säure und ein kalireicheres Salz.

**Secundäres Baryumsalz,  $\text{BaHS}_3(\text{CN})_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .** Dieses Salz wird dadurch erhalten, dass man eine Lösung der Säure in Ammoniak mit Chlorbaryum versetzt. Das Salz krystallisirt nach einiger Zeit aus in prachtvollen gelben, glänzenden Krystallen. Das Salz ist in siedendem Wasser ziemlich löslich, in kaltem beinahe unlöslich.

**Secundäres Strontiumsalz,  $\text{SrHS}_3(\text{ON})_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ .** Das Salz wird in derselben Weise dargestellt, wie das Baryumsalz. Wegen der grösseren Löslichkeit wird auch etwas Alkohol zugesetzt. Bisweilen erhält man ausserordentlich prachtvolle gelbliche Krystalle.

**Secundäres Calciumsalz,  $\text{CaHS}_3(\text{CN})_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ .** Dieses Salz erhält man durch Neutralisation der Säure in der Wärme mit kohlensaurem Kalk. Es krystallisirt in gelblichen Prismen und ist ziemlich leicht löslich.

Die eigelben Blei- und Silbersalze habe ich nicht von constanter Zusammensetzung erhalten.

Von den Aethern der Trithiocyanursäure hat Hofmann den Methylester einer näheren Untersuchung unterworfen. Er hat denselben dargestellt, sowohl durch Polymerisation des Rhodanmethyls als auch aus dem Natriumsalz der Trithiocyanursäure. Ich habe denselben aus Cyanurchlorid und Natriumthiomethyl dargestellt. Die Eigenschaften desselben und die Einwirkung von Ammoniak darauf habe ich genau so beobachtet wie Hofmann.

**Aethylthiocyanurat.** Diese Verbindung erwähnt Hofmann flüchtig als eine hochsiedende Flüssigkeit. In reiner

## 120 Klason: Ueber Cyanursäure, Di- u. Trithiocyanursäure.

Form krystallisirt sie aber aus Eisessig in grossen, schönen, farb- und geruchlosen spröden, Tafeln vom Schmelzpunkt 27°. Ich habe die Verbindung dargestellt aus Cyanurchlorid und Natriumthioäthyl. Sie ist leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Eisessig und destillirt grösstentheils unzersetzt bei etwa 350°.

Amyltrithiocyanurat ist ein dickflüssiges Oel, bei -18° noch nicht in feste Form übergehend.

Phenyltrithiocyanurat krystallisirt aus Eisessig in prachtvollen, glänzenden Prismen (Schmelzpunkt 97°).

p-Tolyltrithiocyanurat, aus p-Toluolsulphydrat dargestellt, krystallisirt aus Eisessig in wohl ausgebildeten Krystallen. (Schmelzpunkt 114°).

Sämmtliche Aether werden von Salzsäure bei etwa 140° in Cyanursäure und die betreffenden Sulphydrate übergeführt.

### Cyanurbisulfid, $(\text{CN})_3\text{S}_2(\text{CN})_3$ .

In Trithiocyanursäure zeigen sich auch die Eigenschaften der SH-Gruppen durch das Verhalten zu Jod. Trithiocyanursäure wird in kohlensaurem Ammoniak gelöst. Eine verdünnte Jodlösung wird unter kräftigem Umschütteln zugesetzt. Die Farbe verschwindet im Anfange rasch, am Ende langsam und man erhält einen weissen amorphen Niederschlag, gefälltem Thonerdehydrat ähnlich. Beinahe 3 At. Jod werden auf 1 Mol. der Säure verbraucht. Beim Erhitzen mit Salzsäure zerfällt Cyanurbisulfid in Cyanursäure, Schwefel und Schwefelwasserstoff.

### Cyanurtrithioglycolsäure, $(\text{CN})_3(\text{SCH}_2\text{COOH})_3$ .

Von entfernteren Derivaten der Trithiocyanursäure möchte ich hier auch die Cyanurtrithioglycolsäure erwähnen. Schon vor mehreren Jahren<sup>1)</sup> habe ich den Pseudosulfocyanessigäther von Heintz als polymere Form des wahren Rhodanessigäthers bezeichnet. Die Cyanurtrithioglycolsäure ist somit die zuerst dargestellte polymere Rhodanverbindung. Sie wurde erhalten durch Erhitzen des Rhodanessigäthers

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 1877, S. 1346 und 1881, S. 732.

## Klason: Ueber Cyanursäure, Di- u. Trithiocyanursäure. 121

und zersetzte sich unter Aufnahme von Wasser schon beim Aufkochen mit Salzsäure in Cyanursäure und Thio-glycolsäure.

Es war natürlich von Interesse, diese Säure auch synthetisch aus einer Cyanurverbindung darzustellen. Dies gelingt auch leicht dadurch, dass man das tertiäre Kalisalz der Trithiocyanursäure (1 Mol.) mit chloressigsaurem Kali (3 Mol.) ansetzt und die gemischten Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur eine Zeit lang stehen lässt. Die in dieser Weise erhaltene Cyanurtrithioglycolsäure stimmt vollständig mit der durch Polymerisation des Rhodanessigäthers erhaltenen Verbindung überein.



Diese Säure unterscheidet sich somit von Trithiocyanursäure dadurch, dass in ihr ein Schwefelatom durch ein Sauerstoffatom ersetzt ist. In ihren Eigenschaften steht sie auch der Cyanursäure bedeutend näher als die Trithiocyanursäure.

Folgendes Verfahren zu ihrer Gewinnung ist das zweckmässigste. Eine alkoholische Lösung von Rhodanwasserstoff, erhalten durch Zersetzung einer alkoholischen Rhodankaliumlösung mit der berechneten Menge conc. Salzsäure, lässt man bei 30°—40° abdunsten, nachdem das gefällte Chlorkalium zuerst entfernt worden ist. Hierbei entwickelt sich ein höchst unangenehmer Geruch von gebildeten Schwefelverbindungen, wie Aethylsulhydrat, Aethylbisulfid, Rhodanäthyl, Xanthogenamid und Rhodanwasserstoff. Bei steigender Concentration wird die Masse gelb gefärbt von gebildeter Persulfocyanursäure, welche, wie es scheint, später wieder verschwindet. Schliesslich erhält man eine dickflüssige, braungelbe Masse, welche bedeutende Mengen Salmiak enthält. Sie wird mit starkem Ammoniak behandelt, filtrirt und mit Chlorbaryumlösung versetzt. Dithiocyanursaures Baryum krystallisirt allmählich aus in kleinen tropfförmigen Krystallanwachsungen.

Wie die Dithiocyanursäure eigentlich gebildet wird, aus welcher Muttersubstanz sie entsteht, lässt sich aus dieser

Darstellungsweise nicht ersehen. Ich habe sie immer in sehr geringer Menge erhalten.

Die Löslichkeitsverhältnisse der Dithiocyanursäure sind etwa dieselben, wie diejenigen der Cyanursäure. In siedendem Wasser löst sich die Säure in ziemlicher Menge, aber krystallisirt wieder grösstentheils beim Abkühlen in weissen Schuppen aus. Sie krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, das im Vacuum oder bei 100° weggeht.

Die Säure löst sich leicht in Alkalien, wird auch von Ammoniak gelöst, aber doch ebenso wie die Cyanursäure schwieriger als die Trithiocyanursäure.

Von conc. Salzsäure wird sie bei etwa 130° in Cyanursäure und Schwefelwasserstoff zersetzt.

Uebermangansaures Kali oxydirt sie bei gewöhnlicher Temperatur, Salpetersäure bei gelindem Erwärmen zu Cyanursäure.

Wird die Säure zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt, so fängt sie noch vor dem Schmelzen an zu sublimiren. Beim Erhitzen im Destillirkolben auf 360° wird unter Anderem auch Schwefelkohlenstoff abgegeben, und ein melamähnlicher Körper bleibt zurück.

Von den Salzen der Säure habe ich nur wenige untersucht.

Primäres Kalisalz,  $\text{KH}_2\text{S}_2\text{O}(\text{CN})_3$ . Von den Kalisalzen ist dieses am leichtesten zu erhalten, da es schön krystallisirt und nicht allzu leicht löslich ist. Es wird dargestellt durch Lösen von 1 Mol. der Säure in etwas mehr als 1 Mol. Kali. Es krystallisirt in silberglänzenden Massen mikroskopischer Prismen. Ueber Schwefelsäure getrocknet, ist das Salz wasserfrei. Es kann ohne Zersetzung bis 200° erhitzt werden.

Secundäres Baryumsalz,  $\text{BaHS}_2\text{O}(\text{CN})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Dieses Salz habe ich dadurch erhalten, dass eine Lösung der Säure in Ammoniak mit Chlorbaryum versetzt wird. Nach einiger Zeit krystallisirt es aus. In kaltem wie in warmem Wasser ist es sehr schwer löslich.

Eine Lösung des Kalisalzes giebt mit essigsaurem Blei einen weissen amorphen Niederschlag, welcher annähernd die Zusammensetzung  $\text{PbHS}_2\text{O}(\text{CN})_3$  hat. Der Niederschlag ist



leicht löslich in Salpetersäure. Mit Silbernitrat wird eine weisse amorphe Fällung erhalten, die in verdünnter kalter Salpetersäure nicht löslich ist. Mit Quecksilberchlorid erhält man auch einen weissen Niederschlag.

Oxycyanurbisulfid,  $\text{HO}(\text{CN})_3\text{S}_2(\text{CN})_2\text{OH}$ .

Wird eine kalte verdünnte Lösung der obigen Säure mit Jodlösung versetzt, so entsteht für jeden Tropfen Jod eine weisse Trübung, welche anfangs beim Umrühren verschwindet. Nach vollendeter Oxydation findet sich auf dem Boden des Gefässes ein weisses Pulver, welches aus mikroskopischen, wohl ausgebildeten, octaëderähnlichen, glänzenden Krystallen besteht. Bei der Oxydation werden auf 1 Mol. der Säure etwa 2 At. Jod verbraucht, und das Oxydationsprodukt ist, wie zu erwarten war, zusammengesetzt nach der oben stehenden Formel, also zum Theil eine Bisulfid-, zum Theil eine Hydroxylverbindung. Die Verbindung ist sehr unbeständig. Wird sie mit siedendem Wasser behandelt, so zerfällt sie in Schwefel, Schwefelwasserstoff und Cyanursäure.

Cyanursäure.

Die Eigenschaften der Trithiocyanursäure zeigen, dass sie den Sulhydraten zugehört. Das Verhalten zu Eisenchlorid und Jod lehrt dieses auf das Bestimmteste.

Die Gründe, nach welchen die Cyanursäure als Oxyverbindung aufzufassen ist, hat schon Hofmann ausführlich dargelegt. Ich kann mich somit hier ganz kurz fassen. Den von ihm angeführten Hauptgrund für die Auffassung der Cyanursäure als Oxyverbindung, nämlich den genetischen Zusammenhang zwischen Cyanurechlorid, Trithiocyanursäure und Cyanursäure habe ich schon vor mehreren Jahren ausgesprochen<sup>1)</sup>, dazu veranlasst durch die überaus leichte Zersetzung der Cyanurthioglycolsäure in Cyanursäure und Thio-glycolsäure.

Es lässt sich auch nicht leugnen, dass die Existenz und Eigenschaften der Dithiocyanursäure ein schwer wiegender Grund ist für die obige Auffassung der Cyanursäure.

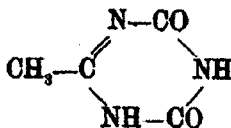
<sup>1)</sup> Vergl. Ber. Berl. chem. Ges. 1861, S. 782.

124 Klason: Ueber Cyanursäure, Di- u. Trithiocyanursäure.

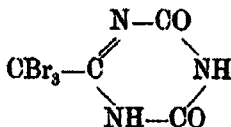
Ich werde in einer späteren Abhandlung zeigen, dass das von Liebig und Wöhler näher untersuchte Cyamelid die Isocyanursäure repräsentirt, was noch mehr für jene Constitution der Cyanursäure spricht.

Es ist hauptsächlich Nencki<sup>1)</sup>, welcher die Annahme von Imid in der Cyansäure und Cyanursäure verfechtet. Sein Argument dafür stützt sich hauptsächlich auf den leichtern Uebergang der Guanaminen in Cyanursäure.

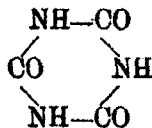
Nach Weith kommt dem Acetoguanamid folgende Structurformel zu:



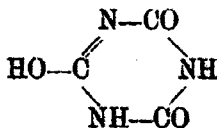
Dasselbe geht durch Oxydation leicht in Cyanursäure über. Ebenso spaltet sich Tribromacetoguanamid:



leicht in Bromoform und Cyanursäure. Nencki schliesst daraus, dass Cyanursäure die folgende Constitution hat:

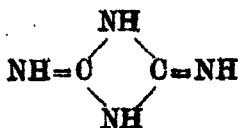


Auch vorausgesetzt, dass dem Acetoguanamid wirklich die von Weith angegebene Formel zukommt, konnte man ja ebensogut aus den angeführten Reactionen schliessen, dass Cyanursäure nach folgender Formel zusammengesetzt ist:



<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 1008 u. 1552.

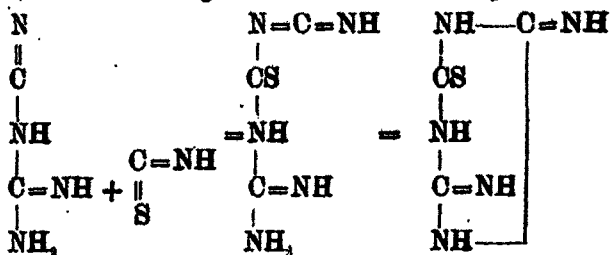




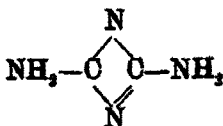
Baumann stützt seine Formel auf den leichten Uebergang des Dicyandiamids in Guanylharnstoff. Bamberger hat gezeigt, dass in derselben Weise Schwefelwasserstoff sich mit Dicyandiamid vereinigt unter Bildung von Guanyltioharnstoff. Ebenso addirt sich Ammoniak bei Gegenwart von Kupferoxyd zu Dicyandiamid unter Bildung von Guanylguanidin (Herth), Kohlensäure unter Bildung von Melanurensäure (Dicyandiamidcarbonsäure nach Bamberger) und Rhodanwasserstoff zu Thioammelin (Rathke).

Bamberger und namentlich Rathke sehen in diesen Reactionen Analoga zu den bekannten Additionsprodukten von Nitrilen mit Wasser, Schwefelwasserstoff und Aminen und folgern daraus, wie gesagt, dass Dicyandiamid ein Cyan-guanidin ist.

Diese Auffassung lässt sich wohl vertheidigen, wenn es sich um die Reactionen zwischen Dicyandiamid und Wasser, Schwefelwasserstoff und Ammoniak handelt. Die Erklärung der Einwirkung von Kohlensäure und Rhodanwasserstoff auf Dicyandiamid gelingt aber nicht ohne Schwierigkeiten, wie Rathkes Formeln zeigen. Er schreibt wie folgt:

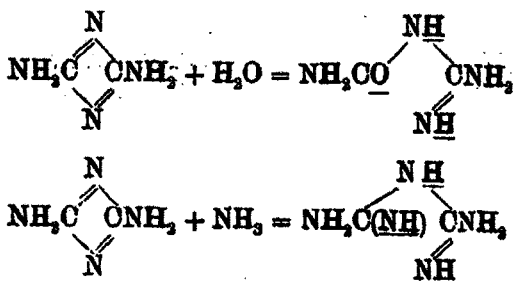


Mir scheint es, dass alle bekannten Reactionen des Dicyandiamids ganz ungezwungen erklärt werden durch Annahme der Formel:



für Dicyandiamid. Diese Formel giebt den Ausdruck dafür, dass Dicyandiamid eine wahre polymere Form des Cyanamids ist, in welcher die Elemente in möglichst derselben Weise fungiren, wie in Cyanamid selbst. Es ist somit a priori zu erwarten, dass ein Körper von dieser Zusammensetzung so ziemlich derselben Reactionen fähig ist, wie Cyanamid selbst, nur dass sie schwieriger verlaufen wegen der grösseren Stabilität, welche durch die Polymerisation bedingt ist. Eine noch grössere Stabilität des Cyancomplexes tritt natürlich ein in den tripolymeren Cyanverbindungen oder den Cyanurverbindungen, wo Nitrilreactionen ohne Zerstörung des Ganzen nicht mehr verlaufen können.

Anstatt nun dass 2 Mol. Cyanamid in freier Form 2 Mol. Wasser, Schwefelwasserstoff oder Ammoniak fixiren, so kann nach der Polymerisation nur 1 Mol. aufgenommen werden.



Der einzige Unterschied ist somit, dass, während bei der einfachen Verbindung beide Wasserstoffatome sich mit einem Stickstoffatom verbinden, sie bei der polymeren Form sich auf zwei solche vertheilen.

Ich meine somit, wie Bamberger und Rathke, dass man bei Aufstellung der Formel für Dicyandiamid den Nitrilreactionen derselben wohl Rechnung tragen muss, ich kann aber nicht zugeben, dass man deshalb ein Cyan in dem Körper ausserdem braucht, sondern ich meine, dass ebensogut nach der Polymerisation wie vorher zwei solche vorhanden sind, nur mit einander verbunden.

Die von Rathke aufgefundenene Addition zwischen Dicyandiamid und Rhodanwasserstoff lässt sich zweifellos viel

einfacher in der Weise erklären, dass hierbei eine Dicyanverbindung in eine Tricyan- oder Cyanurverbindung übergeht.

Schliesslich sagt Rathke: „Es ist also geradezu unmöglich, eine Formel zu finden, welche alle Bildungsweisen und Metamorphosen dieser Klasse von Körpern (Cyanurverbindungen) ungezwungen erklärt. Aber ich glaube sogar, dass es niemals möglich sein wird, die wahre Constitution dieser Verbindungen zu ermitteln, — genauer gesagt die Stellung ihrer beweglichen Wasserstoffatome, nach deren Ersatz durch organische Radicale erst ein stabiles Gleichgewicht hergestellt wird, und dass wir daher berechtigt sind, uns unbedenklich beider Formeln neben einander zu bedienen.“ Ich möchte hierzu folgendes bemerken. Dass Cyanverbindungen in zwei isomeren Formen existiren, ist längst bekannt, auch wohl, dass viele solche Verbindungen anscheinend ebenso gut Imid- wie Nitrilreactionen geben. Nur aber für den Fall, dass etwa durch die Schwingungen der Atome im Molekül selbst die Stellung derselben zu einander in jedem Augenblicke wechselt, ist es völlig berechtigt, zweier Formeln für ein und denselben Körper sich zu bedienen. Ich habe meine Untersuchungen zunächst nur auf einfache und polymere Cyanverbindungen in Combination mit Hydroxyl und Hydrothion angestellt, und hier existiren wirklich zwei verschiedene Formen. Es ist somit die Sache des Experimentators, die verschiedenen äusseren Bedingungen für die Existenz der einen oder anderen Form herauszufinden.

Wie ich später näher zeigen werde, sind Cyansäure und Thiocyanursäure immer als Nitrile vorhanden bei Gegenwart von Wasser, Alkohol und Aether, womit sie lose Verbindungen eingehen, dagegen in völlig freier Form oder ganz ungebunden existiren sie als Imide. In concentrirten Lösungen, besonders bei höheren Temperaturen, welche die Dissociationstemperatur zwischen den Säuren und ihren Lösungsmitteln übersteigt, hat man daher gleichzeitig beide Verbindungen. Bei den Dicyanverbindungen ist dasselbe der Fall. Da die physikalischen Eigenschaften der isomeren Formen aber hier sehr verschieden sind, in der Weise, dass die Nitrilformen sehr löslich sind, die Imidformen aber schwer löslich, kann

man sehr schön den beliebigen Uebergang der einen Form in die andere zeigen. In den Cyanurverbindungen verläuft der Uebergang der einen Form in die andere viel schwieriger. Es existiren aber auch hier zwei isomere Verbindungen, den Nitrilen und Imiden entsprechend.

Wie schon gesagt, ist Cyansäure in wasserfreier Form als CONH anzusehen, in Lösung dagegen grösstentheils wenigstens als HO-CN. Allbekannt ist die leichte Polymerisation der wasserfreien Cyansäure zu Cyamelid, welches auch eine Imidverbindung ist. In Lösung dagegen polymerisirt sich Cyansäure zu Cyanursäure. Schon Liebig hat gezeigt, dass, wenn eine conc. wässrige Lösung von cyansaurem Kali mit nur wenig Säure versetzt wird, theilweise eine Polymerisation der Cyansäure eintritt, es bildet sich saures cyanursaures Kali. Dieses ist der einzige bisher bekannte Fall von direktem Uebergang der Cyansäure in Cyanursäure. Versuche haben mich belehrt, dass auch in Aetherlösung Cyansäure sich zu Cyanursäure polymerisirt. Den Versuch habe ich in folgender Weise angestellt. Eine gut abgekühlte, frische, wässrige Lösung von cyansaurem Kali wurde mit Aether übergossen und vorsichtig Salzsäure unter Umschütteln zugesetzt. Der Aether nimmt einen bedeutenden Theil der Cyansäure auf. Dieselbe ist hier mit Aether verbunden, da der Siedepunkt schliesslich bis auf etwa 70° steigt. Lässt man diese Lösung langsam verdunsten, so setzt sie ein weisses Pulver ab, welches grösstentheils aus Cyanursäure besteht und nur Spuren von Cyamelid enthält.

Ich will schliesslich einige Versuche über die Aether der Cyanursäure erwähnen. Sie sind angestellt, theils um zu constatiren, dass die aus Cyanchlorid dargestellten Verbindungen identisch sind mit den durch Polymerisation von normalen Cyansäure-Aethern erhaltenen, theils aber auch um zu erfahren, ob es eine allgemeine Eigenschaft der normalen Cyanursäure-Aether ist, beim Erhitzen in die Isoverbindungen überzugehen, dies ist bekanntlich der Fall mit den Methyläthern, wie Hofmann schon vor mehreren Jahren dargelegt hat.

Die Geschichte dieser Verbindungen ist in der Kürze folgende.

Cloez<sup>1)</sup> stellte durch Einwirkung von Cyanchlorid auf Kaliumalkoholat das sogenannte Cyanätholin dar., isomer mit dem damals schon lange gekannten Aethylcyanat und Aethylcyanurat, welchen Hofmann schon damals der Platz unter den Ammoniakverbindungen angewiesen hatte. Cloez und Gal zählten Cyanätholin zu dem Wassertypus.

Mehrere Jahre nachher wurde Cyanätholin von Hofmann und Olshausen einer erneuten Untersuchung unterworfen. Es zeigte sich hierbei, dass dieser Körper keine homogene Verbindung ist. Zwei Verbindungen konnten daraus isolirt werden, nämlich amidocyanursäures Diäthyl und diamidocyanursäures Aethyl. Besser fielen die Versuche in der Methylreihe aus, wobei ein normales Cyanurat erhalten wurde, welches bei der Destillation in die Isoverbindung überging. Als Nebenprodukt wurde amidocyanursäures Dimethyl erhalten. In der Amylreihe wurde ein Cyanurat gewonnen, welches bei etwa 200° unter Zersetzung destillirte und mit Reserve als das normale Cyanurat angesehen wurde. In der Phenylreihe wurde durch Cyanchlorid und Natriumphenylat ein Cyanat erhalten, welches bei Destillation in ein Cyanurat überging vom Schmelzpunkt 224° und isomer war mit dem von demselben Verfasser zuerst dargestellten Cyanurat vom Schmelzpunkt 364°. Schliesslich will ich die neulich von Mulder<sup>2)</sup> angestellten Versuche über Cyanätholin in Erinnerung bringen. Es gelang Mulder das normale Aethylcyanurat vom Schmelzpunkt 29° daraus zu erhalten. Dieselbe Verbindung erhielt Ponomareff<sup>3)</sup> aus Cyanurbromid und Natriumalkolat.

Normales Methylcyanurat. Es wurde dadurch dargestellt, dass Cyanurchlorid unter Abkühlung in eine methylalkoholische Lösung von Natriummethylat eingeführt wurde. Die Verbindung schmilzt bei 132°. Bei der Destillation geht

<sup>1)</sup> Compt. Rend. 94, 882.

<sup>2)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 1882, 69.

<sup>3)</sup> Das. 1882, 513.



## Klason: Ueber Cyanursäure, Di- u. Trithiocyanursäure. 131

sie theilweise in das isomere, bei  $176^{\circ}$  schmelzende Cyanurat über, theilweise destillirt sie unzersetzt. Sie ist somit vollständig identisch mit der durch Polymerisation erhaltenen.

Normales Aethylcyanurat. Diese Verbindung wurde in derselben Weise erhalten wie die vorige. Sie hatte denselben Schmelzpunkt  $29^{\circ}$ , wie Mulder angiebt. Trotzdem zeigt mein Cyanurat nicht alle die Eigenschaften, die Mulder dieser Verbindung zuschreibt. Mulder giebt nämlich an, dass sein Aethylcyanurat bei 40–50 Mm. Druck bei  $285^{\circ}$  siedet und bei  $250^{\circ}$  in den isomeren bei  $95^{\circ}$  schmelzenden Cyanursäureäther übergeht. Meine Verbindung dagegen siedet unzersetzt bei etwa  $275^{\circ}$ . Wovon diese Verschiedenheiten abhängen, kann ich vorläufig nicht erklären. Dass meine Verbindung ein Ester der normalen Cyanursäure ist, zeigt ihre Verseifung, wobei Cyanursäure erhalten wird, aber keine Amine. Dasselbe ist auch der Fall mit der überdestillirten Verbindung. Meine Beobachtung kann somit nicht auf Täuschung beruhen. Es wäre ja immerhin möglich, dass der Uebergang der einen Form in die andere durch Vorhandensein kleiner Mengen irgend eines fremden Körpers abhängt, gerade wie Hofmann beobachtet hat, dass Rhodanmethyl sich nur bei Anwesenheit fremder Körper polymerisiren lässt.

Aethylcyanurat entsteht (neben der Isoverbindung) aus cyanursaurem Silber und Jodäthyl, wiederum ein Beweis, dass Cyanursäure normal constituirt ist.

Amylcyanurat. Diese Verbindung wurde aus Cyanchlorid und Natriumamylat dargestellt. Amylcyanurat ist ein farb- und geruchloses Oel, etwa von derselben Consistenz wie Glycerin. Bei  $-18^{\circ}$  wurde es noch nicht fest. Die Verbindung destillirt grösstentheils unzersetzt bei etwas über  $360^{\circ}$ . Ein sehr kleiner Theil geht dabei in Amylisocyanat über, leicht kenntlich an dem erstickenden Geruch. Das Destillat enthält nur normalen Ester, ebenso der Retortenrückstand, da beide, mit alkoholischem Kali verseift, Cyanursäure geben, aber kein Amylamin. Beim Erhitzen geht somit Amylcyanurat nicht in die isomere Verbindung über, aber eine Spur von Isocyanat tritt dabei auf.

Es mag hierbei bemerkt werden, dass die von Hofmann

### 132 Strohecker: Ceritoxide, Yttererde, Beryllerde u.

dargestellte Amylverbindung, welche bei 200° siedet, nicht mit meiner identisch sein kann.

Phenylcyanurat. Es wurde in derselben Weise wie die vorigen Verbindungen dargestellt und zeigte sich auch identisch mit dem von Hofmann durch Polymerisation erhaltenen. Aus Eisessig, dem besten Lösungsmittel, krystallisirt es in schönen Prismen vom Schmelzpunkt 224°. Wird es bis 360° erhitzt, so entwickelt sich ein erstickender Geruch, der demjenigen von Phenylisocyanat ähnlich ist. Das Präparat wird geschwärzt, aber keine Destillation oder Sublimation tritt ein. Es scheint somit auch nicht in die isomere Verbindung übergehen zu können.

Lund, December 1885.

### Ceritoxide, Yttererde, Beryllerde und Chlorammonium in diluvialen Thonen;

von

Dr. J. R. Strohecker.

Bei Hainstadt unfern Seeligenstadt dehnt sich ein mächtiges diluviales, wesentlichen Theils von Syenit herrührendes Thonlager aus, dessen einzelne Schichten schon äusserlich sehr verschieden erscheinen. Zu keramischem Zwecke mussten die Thone analysirt werden und ich bin bei diesem Anlasse zu den merkwürdigsten Resultaten gelangt. Die beiden obersten Schichten des grossen Keramikos (Nr. I und Nr. IIa) ergaben an ausgewählter Stelle desselben folgende procentische Zusammensetzung:

I.			
SiO <sub>2</sub> . . . . .	47,5444	CO <sub>2</sub> Ca . . . . .	0,8878
TiO <sub>2</sub> . . . . .	Spur	SO <sub>2</sub> Ca . . . . .	0,1361
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	24,5937	MgO . . . . .	1,5901
BeO . . . . .	6,4309	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	Spur
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,9190	K <sub>2</sub> O . . . . .	2,3236
Ce <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> , Cerhydroxyd.	18,4214	Na <sub>2</sub> O . . . . .	1,2187
LaO . . . . .	0,8576		
			99,9273

IIa.

SiO <sub>2</sub> . . . . .	58,8881	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	2,0691
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	11,7607	CaO . . . . .	0,5888
BeO . . . . .	5,8888	SO <sub>3</sub> Ca . . . . .	0,2015
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,6358	K <sub>2</sub> O . . . . .	0,5848
Ce <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> , Cerhydroxyd .	9,4012	Na <sub>2</sub> O . . . . .	0,5888
DiO . . . . .	0,8474	NH <sub>4</sub> Cl . . . . .	0,0529
LaO . . . . .	2,6586	Glühverlust (Braunkohle)	4,1057
YO . . . . .	1,6949		
MgO . . . . .	1,8659		100,7418

Die Ceritoxide und die Yttererde verrathen als ihren Ursprung den Orthit, welcher bekanntlich bei Weinheim im Odenwalde im Syenit vorkommt; der hohe Procentgehalt an Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lässt auf denselben Reichthum des verwitterten ursprünglichen Gesteins an dem Minerale schliessen, wie man ihn an genanntem Fundorte schon an mancher Stelle angetroffen hat. Die Schicht Nr. I dehnte sich unter der Bodenkrupe über das ganze Hainstädter Thonlager aus und ist in ihrer Farbe an verschiedenen Stellen verschieden intensiv; hier ist sie hellfleischroth, dort hellzimmtbraun, wieder an anderen Punkte dunkelzimmtbraun, so dass die färbende Substanz, Cerhydroxyd, an den verschiedenen Stellen verschieden reich sein wird. Die aus dieser Thonart fabricirten Bauziegel sind schwach gebrannt orange gelb (von Ceroxyd), stark gebrannt lederfarbig, so dass sie also von den gemeinen Eisenoxydziegeln, um diese Bezeichnungswiese zu gebrauchen, stark abstechen; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kommt bei der Farbe der Ceritthonziegel gar nicht in Ansehen. Wir haben es also hier in Hinsicht der Farbe nur mit Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu thun, welches in der Weissgluth lederfarbig wird und sogar eine silbergraue Nuance erhält.

Die Schicht Nr. II zerfällt in zwei Theile a und b; letzterer ist ein schwarzgrauer, ersterer ein von Braunkohle schwarz gefärbter Thon, welcher citronengelbe Bauziegel giebt, da Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beim Glühen durch den Kohlenstoff zu Ce<sub>2</sub>O<sub>4</sub> reducirt wird. Die Bauziegel von b sind orangeroth-orange gelb (normales Ceroxydanhydrid).

Auch die blaue Schicht Nr. III des Thontfeldes enthält Ceroxyd, gleichwohl weniger als die beiden vorigen, und giebt schwächer orangefarbige Ziegel, als Nr. IIb.

Didymoxyd hat sich bis jetzt in der Schicht Nr. I nicht mit Bestimmtheit nachweisen lassen: rosenrothe Stellen von Glühmassen des Thons haben zwar die Anwesenheit desselben indicirt, jedoch weder im Spektroskope, noch durch weitere Reaction wurde sie bestätigt. Indessen wird an anderen Stellen der obersten Schicht Didymoxyd noch gefunden werden, da es ja vorhanden sein muss. Wie die Analysen angeben, ist es in Nr. IIa, Lanthonoxyl in beiden analysirten Thonen; in IIa auch Yttererde nachgewiesen.

Sehr charakteristisch für die Hainstädter Ceritthone ist ihr Gehalt an Beryllerde, der fast steten Begleiterin der Ceritoxyle. Ferner ist es der Salmiak, welcher in Schicht IIa nur spurweise, an anderen Stellen des Thonlagers aber in Menge auftritt; er durchdringt den Thon und aus einem zerbröckelnden Stücke desselben entfiel ein verzogener Salmiakkrystall von ca. 2 Cm. Länge und 1,5 Cm. Dicke.

Bei den oben verzeichneten Analysen hat die Bestimmung der Ceritoxyle wesentliche Mühe gemacht, da die bisher angewandten Methoden derselben meist nicht genügten.

Bei der Aufschliessung der Ceritthone zeigte sich Auflöslichkeit der Ceritoxyle in Alkalien, in der Ammoniakgruppe, in Folge dessen ein wesentlicher Theil ihrer Chloride in Verbindung mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in die Alkaliengruppe wandert und bei der Trennung des  $\text{NH}_3$ -Niederschlags mit Aetzkali, dieses einen weiteren Theil desselben auflöst, so dass es in drei Portionen sich theilt. Dies zeigt sich sowohl bei Verarbeitung kleiner, als auch grosser Quantitäten des rothen Ceritthones (Nr. I) in ausgezeichneten Graden. Eine im Platintiegel mit Aetzkali geschmolzene Quantität von 1 Grm. bildete unter Entwicklung von Sauerstoff eine prächtig blaue bis grüne Masse; sehr deutlich zeigte dies eine in einem grossen, starken Reagensglase geschmolzene Probe. Da nun Sauerstoff dabei entweicht und der von  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  rothe Thon blau wird, so haben wir es hier mit der Bildung von  $\text{CeO}$  zu thun, welches in Kali durohaus sich auflöst (Ceroxylkali). Auch bei anderen Gelegenheiten zeigte sich diese auffallende Bildung, welche als treffliches Reagens auf Cer dient; wenn

z. B. in einer Porzellanschale Cersalzlösung anhängt, so überzieht sich bei Zufuhr von Kali die Innenfläche derselben überraschend schnell mit einer himmelblauen Farbe.

Wird die Schmelzmasse des Thones Nr. I mit Aetzkali unter Zusatz von etwas Salpetersäure in Salzsäure gelöst und heiss filtrirt, so scheiden sich aus der concentrirten Flüssigkeit rubinrothe Kryställchen aus, die in ihrer Entstehung dem Eisenchloridkalium<sup>1)</sup> entsprechen, bei Erhitzung und Verdünnung aber sich wieder lösen.

Weiter wurde ein Kilogramm des rothen Ceritthones mit Aetznatron bis zur vollkommenen Entfärbung gekocht. Durch Verdünnung der gekochten Masse, Absetzen und Filtriren wurde eine von  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  braune Flüssigkeit erhalten, aus welcher auf Sättigung mit Salzsäure gleichfalls rubinrothe Kryställchen sich ausschieden. Sie wurde mit Ammoniak heiss gefällt, und der Niederschlag, wie das Filtrat gesammelt; dieses ward braunroth von Cersalmiak, jener gab mit Ammoncarbonat erwärmt, gleichfalls eine gefärbte Flüssigkeit, welche durch Kochen ein gelbes Cercarbonat fallen liess; die Cersalmiaklösung wurde zur Trockne abgedampft, und der Rückstand allmählich erhitzt, wobei grosse Mengen Ozon sich entwickelten, bis nach Verjagung des Salmiaks citronengelbes  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  zurückblieb, das in der Glühlitze in seiner Farbe leuchtete — ein Erkennungsmittel des Cers. Dieses Leuchten zeigt auch der Thon Nr. I und noch mehr der andere (Nr. IIa) durch Glühen für sich allein.

Wegen der Eigenschaft des  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , in der Analyse in drei Partien sich zu theilen, suchte ich dasselbe aus besonderer, durch Kochen des Thons mit Salzsäure erhaltener Lösung, durch Oxalsäure zu fällen; jedoch auch dieses Verfahren bewies sich als unbrauchbar: es schieden sich aus der, durch Abdampfen im Wasserbade neutral erhaltenen Lösung nur geringe Mengen Ceroxalat ab, während das meiste Oxyd in der oxalsäuren Flüssigkeit zurückblieb. Dies stimmt mit der bekannten Eigenschaft der Cersalze überein, leicht in basische und saure Salze zu zerfallen. Das gleiche Resultat wurde bei Anwendung von Kalium- und Natriumoxalat erhalten und durch Ammonoxalat noch weniger Niederschlag

<sup>1)</sup> Graham-Otto, 3. Aufl. 2, (2) S. 743.

der aus vier Gramm Thon extrahirten Cerquantität. Ammoniak-salze müssen überhaupt, wenn Ceritoxide quantitativ bestimmt werden sollen, streng vermieden werden; denn die Cerdoppelsalze derselben sind nur durch heftiges Glühen zersetzbar. Aus diesen Gründen habe ich der Oxalsäurereaction des  $Ce_2O_3$  nur qualitativen Werth beilegen können.

Besseren Erfolg hatte die Fällung derselben Flüssigkeit mit Aetzkali in der Kälte. Der Niederschlag wurde gewogen, sodann mit Aetzkali so lange gekocht, bis kein Cer aus demselben sich mehr löste, und nur Eisen und Magnesia im Rückstande waren. Auf diese Weise hatte ich bereits 10,202 %  $Ce_2O_3$  des nicht entwässerten Thons nachgewiesen. Ein anderes Beispiel der gleichen Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Natriumacetat versetzt und mit  $NaOCl$  gekocht, so dass sich das Cer ausschied und aus dem eisenfreien Filtrate durch Aetzkali 0,3806 % Lanthanoxyd fielen, indem ein wesentlicher Theil dieses Oxyds in Lösung blieb, welche süß schmeckte.

Mit grösserer Sicherheit führte die Aufschliessung des rothen Thons (Nr. 1) durch Flusssäure dem Ziele der quantitativen Bestimmung entgegen. In dem Platintiegel blieben nach zweiwöchentlichem Stehen im Flusssäure-Apparate die Ceritfluoride zurück, welche durch Glühen orangeroth (Normalfarbe des  $Ce_2O_3$ ) wurden und so (bei 8,9 % Wassergehalt des Thons) 5,625 % Oxyde gaben. Um nun Cer- und Lanthanoxyd neben einander indirect zu bestimmen (DiO war, wie schon sub I gesagt, nicht zu entdecken) wurden die Oxyde mit Schwefelsäure erhitzt und so eine weisse Masse erhalten<sup>1)</sup>, deren Säuregehalt durch die Gewichtszunahme der Oxyde bekannt war. Ich versuchte nun, die Schwefelsäure aus der durch  $HCl$  bewirkten Auflösung der Glühmasse mittelst Chlorbaryum zu fällen, erhielt jedoch einen cerhaltigen weissen Barytniederschlag. Dies beruht offenbar auf der Fähigkeit des  $Ce_2O_3$ , leicht Doppelsalze zu bilden, unter welchen die des Baryums besonders genannt zu werden verdienen, da bei Anwesenheit  $Ce_2O_3$  in einer Flüssigkeit, in

<sup>1)</sup> Graham-Otto, 3. Aufl. 2, (2) S. 676.

welcher Schwefelsäure zu bestimmen ist, der Barytniederschlag mit ~~dem~~ orangefarbig wird, so dass vor dem Zusatze von Chlorbaryum mit Ammoniak gefällt werden muss; der gelöst bleibende Cersalmiak geräth mit dem Fällungsmittel nicht in Conflict. Ich begnügte mich darum damit, den Säuregehalt = 0,158 Grm. der geglühten Cersalzmasse = 0,874 Grm. durch directe Addition bestimmt zu haben. — Unter Berücksichtigung der vorher für Lanthan erwähnten Zahl = 0,8806 % wurde nun unter strengster Einhaltung der Regeln für quantitative Bestimmung gefunden, dass in der Salzmasse das  $Ce_2O_3$  als  $\frac{2}{3}$  = Sulfat =  $Ce_2O_3 + 2SO_3 = Ce_2S_2O_9$ , und LaO als  $SO_3La$  vorhanden ist. Hieraus ergab sich die Gleichung:

$$1) \quad x + y = 0,158$$

$$2) \quad 0,821 = \frac{282,2x}{160} + \frac{108,8(0,158 - x)}{80}$$

Die Werthe entsprechen bei 8,9 % Wassergehalt des Thons Nr. I:

$$5,1866 \% Ce_2O_3$$

$$0,4090 \% LaO.$$

Dass das Cer in der geglühten Sulfatmasse als  $Ce_2O_3$  enthalten ist, habe ich anfänglich nicht glauben wollen; jedoch war es so. Ebenso wie eine weisse Salzmasse von Eisenoxydsulfat existirt<sup>1)</sup>, so hat man hier eine weisse Ceroxydsalzmasse; denn deren Lösung gab mit  $NH_3$  und  $KOH$  den regelmässigen Niederschlag von Cerhydroxyd  $Ce_2(OH)_6$ , welcher gerade so wie Eisenhydroxyd  $Fe_2(OH)_6$  aussieht, allenfalls in vertheiltem Zustande zimtbraun und etwas orangefarbig erscheint. Die Aehnlichkeit zwischen beiden Niederschlägen ist so gross, dass wahrscheinlich schon sehr vieles Cerhydroxyd für Eisenhydroxyd gehalten wurde, namentlich auch, da der Ferrocyanniederschlag derselben gar nicht oder kaum unterscheidbar ist. Cer ist am sichersten durch die Farbe seiner Oxyde: das orangerothe  $Ce_2O_3$ , das citronengelbe  $Ce_2O_3$ , das himmelblaue Ceroxydkali, durch das citronengelbe Glühen, ferner durch seinen Oxalsäure-Niederschlag, Bildung von Cersalmiak, Löslichkeit in Aetzkali und noch andere

<sup>1)</sup> Graham-Otto, 3. Aufl. 2, (2) S. 756.

Reactionen zu erkennen. Durch diese Mittel ist jenes Sulfat als Ceritoxjdsalz mit einem Lanthangehalte bestimmt worden.

Da nun die Ceritoxjde im Flusssäure-Apparate nur theilweise in Fluoride, die sich am Boden des Platintiegels festgesetzt haben, umgewandelt wurden, der übrige Theil derselben aber als Sulfate in Lösung ging, so handelte es sich zunächst darum, letzteren quantitativ zu bestimmen. Nach der Berthollet'schen Erfahrung war vorauszusehen, dass gerade die eine Hälfte der Ceritoxjde Fluoride, die andere Sulfate geworden; dies wurde durch den vorher beschriebenen Versuch der Fällung des HCl-Auszuges des Thons Nr. I mittelst Aetzkali in der Kälte und Auskochung desselben nach Wägung mittelst weiterem Aetzkali schon bestätigt. Die Controlle hierzu machte nun, da Oxalsäure zu keinem Resultate verhalf, die Anwendung eines besonderen, kräftigen Mittels nöthig; die cerhaltigen Flüssigkeiten, welche aus dem aufgeschlossenen Thon erhalten waren — Filtrat der Thonerdefällung, Filtrat des gesammten Ammoniakniederschlages und dessen in Aetzkali ungelöster Theil — neutralisirte ich mit HCl, trocknete sie ein, versetzte mit  $\text{NH}_3$ , damit den Ceritsalzen die Säure entzogen wurde, glühte im Eisentiegel, versetzte hierauf wieder mit  $\text{NH}_3$ , um Reste von Säure wegzunehmen, und brachte dann zur Weissgluth: es resultirte eine in Wasser leicht lösliche Salzmasse und  $\text{C}_2\text{O}_3$  in goldglänzenden Flittern, welche auf dem Filter zurückblieben; das Filtrat schied nach eintägigem Stehen noch sehr fein vertheiltes orangegelbes  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ab, welches bei noch längerem Glühen wahrscheinlich auch in  $\text{Ce}_2\text{O}_4$  übergegangen sein würde. So ist die mittelst Aetzkalifällung gefundene Procentzahl der Ceritoxjde und zugleich die Theilung derselben im HCl-Apparate nach Berthollet bestätigt worden.

Bei der Analyse des Thones Nr. I ist auch über die Bestimmung der Beryllerde eine Erfahrung gemacht worden. Aus der Thonerde wurde ein wesentlicher Theil (weniger als die Hälfte derselben) mit Ammoniumcarbonat extrahirt, der als Beryllsalz in der alkalischen, mit HCl angesäuerten und mit  $\text{NH}_3$  versetzten Thonerdelösung und der in dem



Filtrate des allgemeinen  $\text{NH}_3$ -Niederschlags enthaltene Theil derselben in der Weise gewonnen, dass die beiden Flüssigkeiten je für sich eingedampft und die so erhaltene Salzmasse abwechselnd mit  $\text{NH}_3$  versetzt und geglüht wurde, bis kein Salmiak mehr entwich. Das so unlöslich gewordene  $\text{BeO}$  wurde gewogen. — Noch sei bemerkt, dass die in der untersuchten Probe des Thons nicht gewahrte Yttererde an anderen Stellen der Grube desselben gesucht werden muss.

Merkwürdiger als die Analyse des Thons Nr. I ist diejenige des braunkohlenhaltigen Nr. IIa. Durch dessen Phosphorsäuregehalt wurde ein Theil der Ceritoxide und die Yttererde desselben als Phosphate erhalten, der andere Theil durch  $\text{NH}_3$  in der Kälte gefällt, ohne dass man an dem Filtrate eine wesentliche Färbung wahrnahm. Nach Glühen der Phosphate mit Aetzkali, Sammlung der ausgeschiedenen Oxide und Vereinigung derselben mit ihrer zweiten Portion wurde mit Schwefelsäure gelöst, mit Aetzkali neutralisirt und mit Kaliumsulfat gefüllt; aus dem in  $\text{HCl}$  gelösten Niederschlage wurde mit Natriumacetat und  $\text{NaOCl}$   $\text{Ce}_2\text{O}_3$  und aus dem Filtrate durch Aetzkali  $\text{LaO}$  und  $\text{DiO}$  abgeschieden, letztere Oxide an Schwefelsäure gebunden und indirect bestimmt. Aus dem Filtrate des Kaliumsulfatniederschlags wurde  $\text{YO}$  durch Oxalsäure und aus dem Filtrate hiervon der Eisengehalt durch  $\text{NH}_3$  niedergeschlagen.

Bei dieser Analyse bestätigte sich das oben beschriebene Verhalten der Beryllerde und trat die auffallende Erscheinung ein, dass die Glühmasse der drei Ceritoxide mit Schwefelsäure blau war, wogegen in der ersten Analyse diejenige des Gemisches von  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ - und  $\text{LaO}$ -Sulfat weiss erhalten wurde. Auch sei bemerkt, dass die Waschflüssigkeit der Lanthanhydroxyd-Niederschläge stets süß, diejenige des Yttererdenniederschlags regelmässig adstringirend süß schmeckte, geglühtes Lanthanoxyd aber nicht durch das Filter ging.

Durch diese Untersuchung bin ich zu der Ueberzeugung gelangt, dass die Bestimmung der Ceritoxide in den Hainstädter Thonen am sichersten in dem Salzsäure-Auszuge derselben geschieht, um den grössten Theil des zur Analyse zu nehmenden

## 140 Hamberg: Beiträge zur Chemie des Meerwassers.

den Materials zu separiren und so die Vertheilung der Ceritoxycide auf dieses, somit aber den Verlust des grössten Theiles derselben durch Lösung in heisser Aetzkali- und in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zu vermeiden. Die quantitative Bestimmung der Ceritoxycide wird überhaupt durch das grosse Untersuchungsmaterial, welches das Hainstädter Thonfeld bietet, jetzt ihrer Vervollkommnung entgegengehen.

Durch diese Untersuchungsergebnisse sind die Ceritoxycide, welche bisher nur theoretischer Gegenstand waren, in dem Bereich der technischen Chemie wichtig geworden. Lange schon dienen sie als Farben der Baumaterialien, ohne dass man davon wusste, und der grosse Reichthum an  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , welchen man zu Hainstadt bei Seeligenstadt besitzt, giebt Aussicht auf Anwendung des orangerotheren  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , des citronengelben  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , bedingungsweise etwa auch des himmelblauen Ceroxydalkalis und der rosenrothen Didymverbindungen in der Malerei. Zugleich sind die Ceritthone als Bodenkraume in der Agriculturchemie merkwürdig, da die drei Ceritoxycide bereits 1880 in Pflanzen nachgewiesen wurden<sup>1)</sup>, und zu Hainstadt seit Jahrhunderten Feldfrüchte erzeugen helfen.

Frankfurt a. M., November 1885.

---

## Beiträge zur Chemie des Meerwassers<sup>2)</sup>;

von

Axel Hamberg.

### I. Von dem Verhältniss zwischen den Sulfaten und den Chloriden des Meerwassers.

Dass das Verhältniss zwischen den verschiedenen Bestandtheilen des Meerwassersalzes Veränderungen unterliegt,

<sup>1)</sup> A. Cossa, Gazz. chim. ital. 10, 465.

<sup>2)</sup> Die Meerwasserproben, welche diesen Untersuchungen zu Grunde liegen, sind während A. E. Nordenafelds Expedition nach Grönland 1883 gesammelt. Die Untersuchungen sind hauptsächlich im chemischen Laboratorium der Hochschule zu Stockholm ausgeführt.

muss man a priori annehmen. Es ist ja bekannt, dass die Massen von Flusswasser, die dem Ocean zugeführt werden, eine ganz andere Zusammensetzung haben, als das Meerwasser; man weiss ferner, dass der Meeresboden mit seinen Thierüberresten nicht unlösliche Stoffe enthält, und vor nicht langer Zeit ist entdeckt worden, dass das Meer eis, hinsichtlich des Verhältnisses zwischen den eingeschlossenen Bestandtheilen, sich von dem Meerwasser bedeutend unterscheidet. Und doch ist man in dieser Hinsicht kaum im Stande gewesen, einige regelmässige Variationen in der Zusammensetzung des Meerwassers wahrzunehmen. Die beständige Circulation desselben scheint alle localen Verschiedenheiten auszugleichen, oder sie wenigstens so zu verringern, dass die genaueste chemische Analyse Schwierigkeit hat, dieselben zu entdecken.

Schmelck<sup>1)</sup>, einer der Chemiker der norwegischen Nordmeeresexpedition, sagt von seinen Untersuchungen unter Anderem: „The hypothesis which assumes the Ocean to consist throughout its entire depth of one homogeneous fluid, in which the most accurate of chemical analyses shall fail to detect dissimilarity of composition, has received from the experiments here described probably stronger confirmation than from any that have gone before them.“

Hauptsächlich in derselben Richtung spricht auch Dittmar sich im ersten Bande von den wissenschaftlichen Arbeiten der Challenger-Expedition<sup>2)</sup> aus: „From my analyses (which I do not pretend exhaust the subject), it would appear that the composition of sea-water salt is independent of latitude and longitude whence the sample is taken. Nor can we trace any influence of the depth, from which the sample comes, if we confine ourselves to the ratio to another of chlorine, sulphuric acid, magnesia, potash and bromine.“

Nur in Hinsicht der Variationen in dem Kalkgehalte

---

<sup>1)</sup> The norwegian North-Atlantic Expedition 1876—78. 9, 1. On solid matter in seawater.

<sup>2)</sup> Report on the Scientific Results of the Voyage of H. M. S. Challenger etc. Vol. 1. Part. 1. Report on researches into the composition of ocean-water. London 1884.

## 142 Hamberg: Beiträge zur Chemie des Meerwassers.

ist er zu einem bestimmten Resultat gelangt. Mit entscheidenden Ziffern zeigt er, dass der Quotient zwischen Kalk und Chlor in den tiefsten Schichten am grössten ist.

Als ich nach der Rückkehr von der Grönlandfahrt des Frh. von Nordenskiöld 1883 die Untersuchungen der Meerwasserproben, welche während der Reise gesammelt waren, anfang, war mein erster Gedanke, mit Hilfe der chemischen Analyse einige regelmässige Variationen in der Zusammensetzung des Meerwassers zu entdecken. Aber von denen, die vorher ähnliche Versuche gemacht hatten, gewarnt, und um mein kleines Material nicht ohne Nutzen zu zersplittern, beschloss ich schon von vorn herein, mein Studium nur auf das Verhältniss zwischen den beiden Bestandtheilen des Meeres, welche am sichersten zu bestimmen sind — auf die Schwefelsäure und das Chlor zu beschränken.

Der Chlorgehalt des Meerwassers wurde auf die gewöhnliche Weise durch Titiren mit Silbernitrat bestimmt, wobei Kaliumchromat als Indicator diente. Um eine Vorstellung von der grösseren oder geringeren Genauigkeit dieser Titirungen zu geben, mögen folgende Controllbestimmungen angeführt werden:

	Proc. Chlor	Diff.	
	1,9470	1,9476	0,0005
	1,9484	1,9496	0,0012
	1,9470	1,9476	0,0005
	1,9468	1,9469	0,0006
	1,9395	1,9407	0,0012

Der Durchschnittsunterschied übersteigt nicht 0,05% von der bestimmten Quantität. Der Mittelfehler kann folglich auf  $\pm 0,025\%$  angeschlagen werden.

Alle Chlorbestimmungen<sup>1)</sup>, welche in die Tabelle auf S. 145 aufgenommen wurden, sind unmittelbar vor den Schwefelsäurebestimmungen gemacht worden.

<sup>1)</sup> Sämmtliche während der Reise gemachte Chlorbestimmungen sind im Bihang t. k. svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar. 9, Nr. 16. S. 14 u. 15, 30 u. 31, 40—43, 50 u. 55 zu suchen. Ein kurzer Abriss davon ist im Journ. R. Geogr. Soc. etc. October 1884 aufgenommen.

Um den Schwefelsäuregehalt des Meerwassers festzustellen, ging ich auf folgende Weise zu Werke; Ungefähr 150—200 Grm. Meerwasser wurden abgewogen, dann 15 bis 20 Tropfen schwefelsäurefreie Salzsäure hinzugesetzt, die Mischung beinahe bis zum Kochen erhitzt und um einen schädlichen Ueberschuss zu vermeiden mit einer berechneten und abgemessenen Menge Chlorbaryumlösung<sup>1)</sup> gefällt. Die heisse Flüssigkeit liess ich erkalten, und wie Schmelck vorschreibt, wurde nach Verlauf von 12, gewöhnlich 15 Stunden filtrirt.

Vor dem Filtriren prüfte ich natürlich, ob die Schwefelsäure vollständig niedergeschlagen war oder nicht. Der Niederschlag wurde in bekannter Weise aufs Sorgfältigste ausgewaschen, gegülht und gewogen.

Nach jeder Bestimmung hielt ich es für nothwendig zu prüfen: 1) ob dieselbe durch eine Beimengung von Chloriden nicht zu hoch sei; 2) ob sie nicht zu niedrig sein könnte, indem ein Theil des Niederschlages durch das Filter gegangen wäre.

Trotz aller möglichen Vorsichtsmassregeln beim Zusatz des Fällungsmittels und beim Auswaschen des Niederschlages zeigte sich das gewogene Baryumsulfat oft chlorhaltig.

Um den zweiten dieser Fehler zu vermeiden gebrauchte ich sehr dichte, von wahrnehmbaren Löchern völlig freie Filter von schwedischem Filtrirpapier. Dessen ungeachtet zeigte sich aber oft nach einem Tage auf dem Boden des völlig reinen und klaren Becherglases, in welchem das Filtrat sich befand, ein sehr dünner aber doch wahrnehmbarer Niederschlag von Baryumsulfat. Deshalb wurden alle Filtrate wenigstens zwei Tage nach beendigtem Filtriren aufbewahrt, um zu sehen, ob ein Niederschlag in der Flüssigkeit suspendirt war.

Ich hielt es nicht für rathsam, einen Fehler, womit eine Bestimmung behaftet war, auf irgend eine Weise zu

<sup>1)</sup> Die alte Vorsichtsmaßregel, das Fällungsmittel tropfenweise hinzuzusetzen, bis der letzte Tropfen keinen Niederschlag mehr giebt, ist ohne bedeutenden Zeitverlust nicht ausführbar.

## 144 Hamberg: Beiträge zur Chemie des Meerwassers.

corrigiren. Erwies sich dieselbe in irgend einer Hinsicht fehlerhaft, so wurde sie ohne Schonung verworfen.

Die Zuverlässigkeit der auf diese Weise ausgeführten Analysen wird durch folgende Controllbestimmungen beleuchtet.

	Proc. SO <sub>3</sub>	Diff.
0,2215	0,2210	0,0005
0,2166	0,2161	0,0005
0,2333	0,2330	0,0003
0,1922	0,1918	0,0004
0,2063	0,2059	0,0004

Der Durchschnittsunterschied zwischen zwei sorgfältig gemachten Bestimmungen ist 0,2 % von der bestimmten Quantität. Der Durchschnittsfehler ist also  $\pm 0,1\%$ .

In der folgenden Tabelle habe ich alle Schwefelsäurebestimmungen sammt Chlorgehalten und die davon berechneten Werthe auf den Quotienten  $\frac{\text{SO}_3 \cdot 100}{\text{Cl}}$  für die ver-

schiedenen Wasserproben zusammengestellt, von welchen die meisten (Nr. 12—20) von dem ostgrönländischen Polarstrome und (Nr. 4—11) dem Meere draussen vor demselben herühren; einige (Nr. 21—23) von der Baffins-Bay, zwei (Nr. 24 und 25) von der Westküste von Grönland, drei (Nr. 26—28) von dem Areukfjord und eine (Nr. 2 und 3) von der nördlichen Küste von Schottland. Alle diese Wasserproben sind während der Sophia-Expedition 1883 genommen worden. Der Eigenthümlichkeit und der Vergleichung wegen habe ich auch in der Tabelle die Bestimmungen für ein mir zur Verfügung gestelltes Wasser, welches den Sammlungen der Vega-Expedition angehörte und von derselben im Arabischen Meere geschöpft wurde, aufgenommen.

Bei Betrachtung der folgenden Tabelle könnte man fast in Versuchung geraden, dieselbe als einen neuen Beweis für die unveränderliche Zusammensetzung des Meerwassers anzusehen. Wenn eine Bestimmung auf ein Fjordwasser ausgenommen wird, so liegen sämtliche Werthe für  $\frac{\text{SO}_3 \cdot 100}{\text{Cl}}$  zwischen 11,52 und 11,45 und doch sind die untersuchten

# Hamburg: Beiträge zur Chemie des Meerwassers. 145

Wasser von sehr verschiedener Temperatur, Salzgehalt, Tiefe, sowie unter verschiedenen Längen und Breiten gesammelt.

Nr.	Wasser Nr. 1)	Datum	N. Breite	Länge von Greenwich	Tiefe in Metern	Temp. (Celsius)	Proc. Cl	Proc. SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> 100 Cl	Bemerkungen
1		1880 2. Jan.	18° 18'	55° 35' O.	0	+24°	1,996	0,2291	11,48	—
2		1888 Sept.				+11	1,926	0,2215	11,50	—
3			Ausserhalb Scarbeter im nördl. Schottland			" "	"	0,2210	11,48	—
4	89	7. "	65° 17'	30° 30' W.	100	+ 7,2	1,948	0,2237	"	—
5	86	6. "	65 51	38 5	0	+ 3,5	1,878	0,2160	11,50	—
6	81	5. "	65 25	37 15	"	+ 4,7	1,888	0,2168	11,47	—
7	"	" "	"	"	"	"	"	0,2161	11,45	—
8	82	" "	"	"	50	+ 5,5	1,915	0,2198	11,47	—
9	22	1. "	60 46	41 42	0	+ 7	1,918	0,2208	11,52	—
10	23	" "	"	"	1850	+ 3,7	1,941	0,2238	11,51	—
11	"	" "	"	"	"	"	"	0,2230	11,49	—
12	35	6. "	66 18	34 50	0	- 0,7	1,827	0,1866	11,47	Im Eise
13	28	4. "	65 30	37 21	"	- 0,5	1,810	0,1850	11,49	"
14	25	2. "	68 10	40 35	"	- 0,8	1,869	0,1922	11,52	"
15	"	" "	"	"	"	"	"	0,1918	11,50	"
16	26	" "	"	"	100	- 0,7	1,709	0,1959	11,48	—
17	27	" "	"	"	400	+ 0,2	1,795	0,2068	11,49	—
18	"	" "	"	"	"	"	"	0,2059	11,47	—
19	15	31. Aug.	59 43	43 16	0	+ 0,1	1,782	0,2049	11,50	—
20	16	" "	"	"	100	0	1,848	0,2125	11,49	—
21	185	30. Juli	74 0	64 30	0	+ 1,5	1,848	0,1896	11,50	"
22	127	24. "	75	?	"	+ 1,9	1,561	0,1797	11,51	"
23	129	" "	Mallevilla Bay		600	0?	1,895	0,2179	11,50	—
24	54	25. Juni	66 45	54 30	0	+ 0,9	1,855	0,2124	11,45	—
25	58	" "	65 15	53 30	125	+ 0,2	1,862	0,2184	11,48	—
26	99 u. 102	21. Aug.	Im innersten Theile des Arsjukfjord		0	uns. 5,5	0,4695	0,0541	11,52	—
27	110	22. "	Arsjukfjord		"	+ 7,3	1,056	0,1198	11,35	—
28	98	23. Juni	ausserhalb Ivigtut		550	+ 1,7	1,886	0,2159	11,45	—

1) Die Ziffern dieser Columnen entsprechen denselben der ersten Columnen von den Tabellen über specifisches Gewicht und Chlorgehalt in Bih. t. K. Sv. Vet. Akad. Handl. 9, Nr. 16. S. 14 u. 15, 30 u. 31, 40—43, 54 u. 55.

## 146 Hamberg: Beiträge zur Chemie des Meerwassers.

Die Durchschnittszahl aller Bestimmungen — die für das Oberflächenwasser des Arukfjord ausgenommen — ist 11,485.

Forchhammer<sup>1)</sup>, welcher mehr als 150 solcher Bestimmungen gemacht, hat im Durchschnitt für das Weltmeer 11,89 erhalten; seine Zahlen variiren übrigens sehr bedeutend und können nunmehr zufolge der Methode, die er angewandt, kaum als zuverlässig angesehen werden.

Schmelok<sup>2)</sup> hat aus 31 Bestimmungen, welche zwischen 11,648 und 11,186 liegen, im Durchschnitt für das norwegische Nordmeer 11,46 erhalten.

Dittmar<sup>3)</sup> hat aus 77 Analysen von Wasserproben, welche an verschiedenen Stellen des Weltmeeres genommen wurden, als Maximum 11,748, als Minimum 11,370 und im Durchschnitt 11,576 erhalten.

Dass im Vergleich damit meine Bestimmungen innerhalb ziemlich enger Grenzen liegen, dürfte hieraus hervorgehen. Deshalb hätte ich mich berechtigt fühlen müssen, die Aeusserung von Schmelok, welche im Beginn dieses Aufsatzes angeführt wurde, meinerseits zu wiederholen. Aber auf Grund der Untersuchungen von Pettersson<sup>4)</sup> und Foreberg<sup>4)</sup> über die Zusammensetzung des Meereises, und weil der grösste Theil des Meerwassers, welches ich untersucht habe, theils in dem warmen Atlantischen Ocean, theils in ganz mit Eis angefüllten Gegenden gesammelt wurden, will ich mir folgende Speculationen erlauben.

Professor Pettersson sagt von der Eisbildung unter Anderem: „The formation of sea-ice is chemically a selective process. Some of the elements of the salt water are more fit than others to enter into the solid state by freezing, those, which are rejected by the ice, will be preponderating in the brine and vice versa. Taking the relation Cl: SO,

<sup>1)</sup> Phil. Trans. 1864, On the composition of seawater in the different parts of the ocean.

<sup>2)</sup> A. a. O.

<sup>3)</sup> Vega-Exped. vetensk. iakttagelser. 2, Stockholm 1868. On the properties of water and ice.

<sup>4)</sup> Öfvers. K. Vet. Akad. Förhandl. 1884, Nr. 6. S. 53.



Hamburg: Beiträge zur Chemie des Meerwassers. 147

as standard of comparison, we may characterize the most striking feature of the freezing process thus: that the ice is richer in sulphates, the brine in chlorides“.

Dieser Ansicht nach sollte die Eisbildung im Meer auf das constante Verhältniss zwischen Chloriden und Sulfaten störend wirken. Während des Winters sollte also das Meerwasser in den Polargegenden durch die Abscheidung der Sulfate relativ reich an Chloriden werden, im Sommer dagegen, wenn das Schmelzen des Eises stattfindet, sollte das Flächenwasser einen im Vergleich hohen Schwefelsäuregehalt aufweisen. Durch das niedrige specifische Gewicht des Eiswassers muss dieser Sulfatreichthum sich in den Flächenschichten zeigen.

Was besagen nun meine Beobachtungen in dieser Hinsicht? Haben die im Eise genommenen Wasser einen verhältnissmässig grösseren Schwefelsäuregehalt als die unter- oder nebenliegenden?

Unten sind die wenigen Beobachtungen gesammelt, die von diesem fraglichen Verhältniss zwischen Flächen- und Tiefwasser möglicherweise ein directes Zeugniß geben könnten. Sie sind sämmtlich auf Wasser, welches an oder unter der eisbedeckten Oberfläche genommen ist, gemacht worden.

N. Breite	W. Länge	Tiefe	Temp.	$\frac{SO_2 \cdot 100}{Cl}$	
63° 10'	40° 35'	0	-0,8	11,52	} 11,51
"	"	"	"	11,50	
"	"	100	-0,7		} 11,46
"	"	400	+0,2	11,49	} 11,49
"	"	"	"	11,47	
59° 48'	48° 16'	0	+0,1	11,50	} 11,49
"	"	100	0,0	11,49	
75°	?	0	+1,9	11,51	} In Melleville Bay.
"	"	600	0?	11,50	

Die Differenzen sind zwar klein, aber die Uebereinstimmung mit der Theorie ist insofern vollständig, als die Bestimmungen für das Flächenwasser stets etwas höher ausgefallen sind als die für das entsprechende Tiefwasser.

Die Mehrzahl von der in der Tabelle auf Seite 145

aufgeführten Werthe von  $\frac{\text{SO}_3 \cdot 100}{\text{Cl}}$  geben, in vier folgende Gruppen vertheilt, nebenstehende Durchschnittszahlen.

1. Für die Bestimmungen Nr. 1—3, 5—7 u. 9, betreffend Flächenwasser von Temp. höher als +2°, ist die Durchschnittszahl . . . . . 11,486
2. Für die Bestimmungen Nr. 4, 8, 10 u. 11, betreffend Tiefwasser von Temp. höher als +2°, ist die Durchschnittszahl . . . . . 11,488
3. Für die Bestimmungen Nr. 12—15, 19, 21 und 22, betreffend Flächenwasser, welches zwischen Treibeis genommen wurde, ist die Durchschnittszahl . 11,490
4. Für die Bestimmungen Nr. 16—18, 20 u. 23, betreffend Tiefwasser, welches unter eisbedeckter Oberfläche genommen wurde, ist die Durchschnittszahl 11,482

Der Unterschied zwischen den beiden ersten dieser Durchschnittszahlen ist so gering, dass er ohne Berücksichtigung gelassen werden kann. Dagegen ist die Durchschnittszahl für Gruppe 3 verhältnismässig hoch, während ein entgegengesetztes Verhältniss für die Gruppe 4 stattzufinden scheint.

Uebrigens zeigt es sich, dass die Durchschnittszahl für die Flächenwasser, welche zwischen Treibeis genommen wurden, von allen am höchsten ist. Die meisten von den Meerwasserproben, die dieser Durchschnittszahl zu Grunde gelegen haben, stammen aus dem ostgrönländischen Polarstrom. Man kann sich nicht wundern, dass im südlichen Theile dieses Stromes, wo während der Sommermonate Massen von Eis schmelzen, sich ein verhältnismässig hoher Schwefelsäuregehalt findet. Dass der Unterschied zwischen den Durchschnittszahlen für die Gruppen 3 und 4 einen gewissen Grad von Glaubwürdigkeit haben muss, scheint mir daraus hervorzugehen, dass der Durchschnittsfehler für jede einfache Bestimmung kaum höher als  $\pm 0,015$  gesetzt werden kann.

Die Differenzen in dem relativen Schwefelsäuregehalt, welche mit Prof. Pettersson's Ansichten in Einklang stehen, dürften in Vieler Augen allzu unbedeutend sein. Ich hielt

sie selbst auch zuerst für ganz werthlos. Aber wie Folgendes zeigen dürfte, hat man kaum das Recht, grössere Unterschiede zu erwarten.

Die Grösse der Differenzen hängt natürlich von dem grösseren oder kleineren Gehalt der Schwefelsäure im Eiswasser ab. Aus den vorhandenen Eiswasseranalysen eine annehmbare Durchschnittszahl aufzustellen, dürfte unmöglich sein. Doch sind die Eismassen, welche z. B. in dem ostgrönländischen Polarstrome gepackt liegen, ohne Zweifel als altes Meereis anzusehen. Sie können also (nach Pettersson) keinen besonders hohen Chlorgehalt (ungefähr zwischen 0,015 % und 0,001 % Cl) haben, und wenn auch ihr Schwefelsäuregehalt im Verhältniss zu Chlor beinahe colossal (etwa zwischen 15,00 und 80,00) genannt werden kann, so ist die absolute Schwefelsäuremenge dennoch so klein, dass sogar eine im Vergleich grosse Menge Eiswasser den Quotienten zwischen Schwefelsäure und Chlorgehalt im Meerwasser nur in geringem Grade zu erhöhen vermag. Dies kann durch folgendes Beispiel illustriert werden.

1. Nehmen wir ein Meerwasser an, dessen Zusammensetzung der Durchschnittszahl für Gruppe 4 entspricht, d. h.

$$\begin{aligned} &\text{vom Chlorgehalt} \quad . \quad . \quad . \quad 1,8084 \% , \\ &\text{vom Schwefelsäuregehalt} \quad 0,20770 \% , \\ &\frac{\text{SO}_3 \cdot 100}{\text{Cl}} = . \quad . \quad . \quad 11,482. \end{aligned}$$

2. Nehmen wir weiter an, dass dieses Wasser durch das Schmelzen des Eises verdünnt wird und eine Zusammensetzung erhält, welche von den Durchschnittszahlen für Gruppe 3 angegeben wird, d. h.

$$\begin{aligned} &\text{vom Chlorgehalt} \quad . \quad . \quad . \quad 1,6523 \% , \\ &\text{vom Schwefelsäuregehalt} \quad 0,18997 \% , \\ &\text{so erhält man} \quad \frac{\text{SO}_3 \cdot 100}{\text{Cl}} = 11,490. \end{aligned}$$

3. Wenn wir nun zuletzt annehmen, dass das Eiswasser, welches diese Verdünnung hervorbringt, vom Chlorgehalt 0,005 % ist, so folgt daraus, dass es vom Schwefelsäuregehalt 0,00287 % ist und das Verhältniss zwischen Schwefelsäure und Chlor (wenn Cl = 100) 57,41 haben muss.

## 150 Willgerodt: Ueb. d. Tetrachlorthiophentetrachlorid

Hätten wir angenommen, dass der Chlorgehalt des Eiswassers grösser sei, so würde der Quotient kleiner geworden sein und umgekehrt.

Daraus geht klar hervor, dass ein Eiswasser von sehr hohem Schwefelsäuregehalt erforderlich ist, um eine im Vergleich unbedeutende Steigerung in dem Quotienten hervorzurufen. Man darf daher kaum grössere Differenzen, als ich sie gefunden habe, erwarten. Es bleibt noch übrig, dieselben durch eine äusserst geschärfte Bestimmungsmethode deutlicher zu zeigen, als meine Ziffern es vermocht.

Zuletzt will ich erwähnen, dass die Schlussfolgerungen, welche ich aus meinen experimentellen Resultaten zu ziehen gesucht, einzig und allein durch ihre Uebereinstimmung mit einer vorhandenen theoretischen Anschauung möglich gemacht wurden.

---

### Ueber das Tetrachlorthiophentetrachlorid (Oktochlortetramethylensulfid) $C_4Cl_8S$ ;

von

C. Willgerodt.

Bei einem Versuch, das Monojodthiophen in ein Jodidchlorid überzuführen, wurde dasselbe nach der allgemeinen Darstellungsweise dieser Verbindungen in Chloroform aufgelöst und Chlor eingeleitet. Beim Einleiten des Chlorgases entwich zunächst Salzsäure in Strömen und nach kurzer Zeit wurde das Jod ausgeschieden. — Ein Thiönyljodchlorid lässt sich somit nicht bilden. Nach Beendigung der Reaction wurde das an den Wänden des Becherglases haftende und in der Chloroformlösung befindliche Jod mit verdünnter, kalter Natronlauge entfernt, und die schwere Chloroformlösung des entstandenen Chlorides mit Hilfe eines Scheidetrichters von der dunkeln wässrig-

alkalischen Lösung getrennt. — Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb eine schmierige, von Nadeln durchsetzte Masse, der das anhaftende Oel mittelst kalten Alkohols entzogen wurde. Die rückständigen, fast farblos erscheinenden Krystalle wurden schliesslich mit Chloroform übergossen, worin sie sich schon in der Kälte auflösten, Beim Verdunsten des Lösungsmittels krystallisirte alsdann der gewonnene Körper in sehr reinen, grossen, dicken Prismen oder Platten, die zum Theil das Aussehen und die Streifung des Harnstoffes, zum Theil das des Sulfoharnstoffes hatten.

Die mit dieser Substanz ausgeführten Analysen ergaben, dass ich das Tetrachlorthiophentetrachlorid unter Händen hatte.

Gefunden:	Berechnet:
C 13,3 %	13,2 %
Cl 78,1 %	78,0 %
S 8,6 %	8,8 %

Das Tetrachlorthiophentetrachlorid schmilzt unzersetzt gegen  $215^{\circ}$  und erstarrt, wenn die Temperatur nur um einige Grade sinkt; dasselbe wird aber schon bei einer Wärme von kaum  $100^{\circ}$  weichlich und backig, so dass es sich beim Trocknen im Mörser schlecht zerreiben lässt.

Diese chlorreiche Verbindung hat einen scharfen, durchdringenden, aber nicht unangenehmen Geruch, der durchaus nicht an den unleidlichen Geruch des Benzolhexachlorids erinnert. Das Oktochlortetramethylensulfid löst sich sehr leicht in Chloroform, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Eisessig und Alkohol auf und scheint selbst bei der Sublimation keine Zersetzung zu erleiden.

Mit dem Studium der Umsetzungen dieser Verbindung bin ich beschäftigt.

Freiburg i. B., den 5. Januar 1886.

**Darstellung der Mononitroanisole und Mononitrophenetole nach der Methode von Kolbe;**

von

**O. Willgerodt und M. Ferko.**

H. Kolbe<sup>1)</sup> stellte Anisol und Phenetol dadurch dar, dass er conc. wässrige Lösungen von methyl-, resp. äthylschwefelsauren Alkalisalzen und Phenolnatrium entweder in einer mit aufrechtstehendem Kühler verbundenen Retorte erhitze oder auch in einem Autoclaven unter Druck zur Umsetzung brachte. — Er sprach jener Zeit die Vermuthung aus, dass sich auch das Nitranisol und Nitrophenetol nach derselben Methode gewinnen lassen werde.

Versuche in dieser Richtung wurden von Kauder<sup>2)</sup> angestellt; wenn dieselben ein fast negatives Resultat ergaben, so muss der Grund darin gesucht werden, dass nur mit den wässrigen Lösungen der zur Bildung der Aether nöthigen Substanzen gearbeitet wurde.

Da sich mit der Nitrirung der Phenole ihr säureartiger Charakter steigert, so fesseln Nitrophenole die Alkalimetalle mehr als die Phenole. Aus diesen Gründen folgt einmal, dass die Bildung der Aether der Nitrophenole mit Hilfe von ätherschwefelsauren Alkalien schwieriger von statten gehen muss als die des einfachen Phenols; weiter folgt daraus aber auch, dass die gewöhnlichen Phenoläther widerstandsfähiger gegen Wasser und Alkalien sein müssen als die esterartigen Gebilde der Nitrophenole. Bei der Darstellung der letzteren mussten somit jene Substanzen, die der Bildung der Ester hinderlich und ihrer Umsetzung förderlich sein konnten, gemieden werden.

Diese Betrachtungen veranlassten uns, die von Kolbe angeregten Versuche wieder aufzunehmen und die Alkalisalze der Nitrophenole auf die ätherschwefelsauren Salze in Gegenwart von Alkohol zur Einwirkung zu bringen.

<sup>1)</sup> Dics. Journ. [2] 27, 424.

<sup>2)</sup> Das. [2] 28, 62.

Bei der Ausführung der Arbeiten verfahren wir folgendermassen: Die Alkalisalze der Mononitrophenole wurden mit einem Ueberschuss ätherschwefelsauren Alkalis in Glasröhren eingefüllt, und nachdem das Gemenge mit Alkohol vollständig übergossen war, wurden die Röhren zugeschmolzen und im Explosionsofen erhitzt. Nach einer dreistündigen Einwirkung bei einer Temperatur von 150° wurden immer nur geringe Aethermengen gebildet, sobald wir aber die Temperatur auf 200° steigerten, konnten wir die Alkalisalze der Nitrophenole vollständig zur Umsetzung bringen. Die Anwendung einer höheren Temperatur ist jedoch unrathsam, weil der Röhreninhalt dadurch geschwärzt wird. Nach dem Öffnen der Röhren wurden die entstandenen Aether mit Wasser aus der alkoholischen Lösung ausgefällt und durch Destilliren mit Wasserdämpfen gereinigt.

Das auf diesem Wege gewonnene p-Nitranisol und p-Nitrophenetol ist von ausserordentlicher Reinheit und dies dürfte wohl der Grund dafür sein, dass wir die Schmelzpunkte dieser Körper um einige Grade höher fanden, als dieselben bis jetzt beobachtet sind. Der Schmelzpunkt des p-Nitranisols wurde nicht bei 51°, sondern bei 54°, der des p-Nitrophenetols nicht bei 57°—58°, sondern genau bei 60° gefunden.

Das o-Nitranisol, sowie das o-Nitrophenetol wurden ölförmig erhalten.

Um die Temperatur festzustellen, bei der sich das p-Nitrophenetol in Gegenwart von Wasser umsetzt, wurde der Aether mit demselben in Röhren eingeschmolzen und auf 150° erhitzt. Nach einiger Zeit nahm das Wasser eine gelbgrüne Farbe an; ein grosser Theil des Aethers war aber noch unzersetzt geblieben. Röhren, die einer Temperatur von 200° ausgesetzt wurden, zersprangen.

Mit der Darstellung der  $\alpha$ -Dinitrophenol- und Pikrinsäureäther nach dieser Methode sind wir beschäftigt.

Freiburg i. B., im Januar 1886.

## Ueber einige aromatische Jodidchloride;

von

C. Willgerodt.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Alkyljodide der Fettreihe nicht im Stande sind, Chlor zu addiren und Jodidchloride zu bilden. Sobald das Chlor mit den jodirten Paraffinen zusammentrifft, wird das Jod durch Chlor substituirt und aus den Verbindungen als solches ausgeschieden. Ganz anders verhalten sich dagegen die Jodbenzole und sehr wahrscheinlich auch viele andere jodirte aromatische Kohlenwasserstoffe; dieselben fesseln das Jod mehr als die fetten Verbindungen. Führt man solchen aromatischen Jodkörpern, denen kein Halogenüberträger zugesetzt ist, Chlor zu, so wird das Jod zunächst nicht deplacirt, dasselbe geht vielmehr vom einwerthigen in den dreiwertigen Zustand über und veranlasst dadurch die Addition von zwei Chloratomen. Die auf diese Weise entstehenden Verbindungen, in denen das einverleibte Chlor nicht mit dem Kohlenstoff, sondern mit dem Jod zusammenhängt, möchte ich mit dem umfassenden Namen „aromatische Jodidchloride“ belegen; von einigen derselben soll im Folgenden die Rede sein.

### 1. Phenyljodidchlorid, $C_6H_5(JCl_2)$ .

Auf der 58. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Strassburg<sup>1)</sup>, machte ich die Mittheilung, dass sich beim Einleiten von Chlor in flüssiges Jodbenzol ein fester Körper bilde, den ich nach den mit demselben angestellten Reactionen als Phenyljodidchlorid anzusprechen berechtigt sei. Durch ein eingehenderes Studium der Jod und Chlor enthaltenden Substanz ist jene Annahme bestätigt worden.

Ausser der bereits gegebenen Darstellungsweise lässt sich das Phenyljodidchlorid dadurch leicht und in grösseren Mengen gewinnen, dass man Jodbenzol in Chloroform auflöst

<sup>1)</sup> Tageblatt dieser Versammlung, S. 185.



und alsdann Chlor einleitet. Zu diesem Zwecke beschicke man ein kleines Becherglas mit etwa 5 Grm. Jodbenzol und 10—20 Grm. Chloroform und lasse das Chlor in diese Lösung eintreten. Schon nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse zu einem Nadelbrei. Nach Entfernung der Mutterlaugen durch ein Filter trockne man das Phenyljodidchlorid bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier und bewahre dasselbe in mit Glasstöpseln versehenen Gefässen auf.

Die Beständigkeit des Phenyljodidchlorids ist nicht sehr gross, dasselbe lässt sich nicht einmal bei 80° in einem Luftbade trocknen; wird es dieser Temperatur in einem höheren Gefässe (Becherglas) ausgesetzt, so wird es bald bleibend weich und schmierig von dem entstehenden Jodbenzol. Erhitzt man dieses Additionsprodukt auf 115°—120°, so zerfällt es sehr rasch; das Chlor entweicht als solches und flüssiges, dunkel gefärbtes Jodbenzol hinterbleibt. Sehr interessant ist, dass bei dieser Zersetzung keine Salzsäure auftritt, denn daraus geht hervor, dass sich Jodbenzol nicht ohne Halogenüberträger substituierend chloriren lässt, und dass das der Verbindung einverleibte Jod nicht als Chlorüberträger wirken kann. — Beiläufig will ich gleich an dieser Stelle bemerken, dass auch das Phenyljodidchlorid nicht als Chlorüberträger verwendet werden kann. Das mit diesem Körper versetzte Benzol lieferte nach längerem Einleiten von Chlor vorzüglich Benzolhexachlorid.

Ueber conc. Schwefelsäure, sowie auch über Chlorcalcium konnte das Phenyljodidchlorid merkwürdigerweise im Exsiccator nicht getrocknet werden. Schon nach einigen Tagen wurde die auf Uhrgläsern befindliche Substanz weich von dem sich ausscheidenden Jodbenzol. Lässt man dagegen das Phenyljodidchlorid bei gewöhnlicher Temperatur an der Zimmerluft stehen, so tritt scheinbar keine Zersetzung ein, es kann so monatelang aufbewahrt werden, und es ist keine Veränderung wahrzunehmen. In mit Glasstopfen versehenen Glasgefässen scheint es sich für immer zu halten. Korkstopfen werden von dieser Substanz rasch angefressen und dabei rothbraun gefärbt.

Das Phenyljodidchlorid lässt sich in Alkohol nicht als

## 156 Willgerodt: Ueb. einige aromatische Jodidchloride.

solches lösen; es verschwindet die feste Substanz in demselben erst beim Erwärmen, indem sie sich vollständig in Jodbenzol und Chlor zerlegt. Wird das Additionsprodukt rasch mit Alkohol erhitzt, so gewahrt man Chlorgernuch; digerirt man aber langsam, so wird ein dem freiwerdenden Chlor entsprechender Theil des Alkohols in Aldehyd verwandelt:



In Chloroform wird das Jodidchlorid schon in der Kälte, leichter beim Erwärmen unverändert aufgelöst und aus demselben in schönen gelben Nadeln wieder ausgeschieden. Auch Benzol und Eisessig nehmen es bei gelinder Wärmezufuhr unzersetzt auf und führen ebenfalls zu schönen nadelförmigen Krystallen. Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Aether lösen selbst beim Kochen nur wenig Phenyljodidchlorid auf und liefern beim Kaltwerden oder doch beim Verdunsten der Lösungsmittel ebenfalls gelbe Nadeln.

Das Phenyljodidchlorid kann, wie das freie Chlor, als Reagens benutzt werden und da es eine trockene Substanz ist, sich gut aufbewahren lässt und einen angenehmen nicht zu scharfen Geruch besitzt, so dürfte es in manchen Fällen dem Chlorwasser vorzuziehen sein. — Die Metalljodide werden durch diesen Körper leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Ausscheidung von Jod in Metallochloride übergeführt. So liefert eine wässrige Lösung von Jodkalium beim Zusatz des festen Jodidchlorides sofort Jod und Chlorkalium. Werden Jodblei oder auch Jodquecksilber im festen Zustande mit dem festen Phenyljodidchlorid zusammengerieben, so entsteht Blei-, resp. Quecksilberchlorid, und das Jod wird frei. Auf diesem Wege können sehr kleine Mengen von jodwasserstoffsauren Salzen nachgewiesen werden, wenn man nach der Ausscheidung des Jods Wasser und Schwefelkohlenstoff hinzufügt. Da das Jodidchlorid bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam auf freies Jod einwirkt, so wird der rothgefärbte Schwefelkohlenstoff durch einen grossen Ueberschuss des Reagens erst nach längerem Stehen entfärbt. — Treffen jodirte Paraffine mit dem Phenyljodidchlorid

zusammen, so gehen sie, ohne dass das Gemisch erwärmt zu werden braucht, in die Chloride über, indem das Jod durch das Chlor substituirt wird.

Nimmt man einen kleinen Tropfen von Jodmethyl-, -äthyl-, -amyl etc. und fügt zu demselben einige Kryställchen des Reagens, so tritt schon nach kurzer Zeit die Reaction ein: die Flüssigkeiten werden von dem sich ausscheidenden Jod braungelb gefärbt. Taucht man in die so gefärbte Lösung einen Glasstab und bringt mit demselben die Spuren der adhärenenden Flüssigkeit in ein mit Wasser und Schwefelkohlenstoff beschicktes Reagensglas, so wird der Schwefelkohlenstoff noch deutlich roth gefärbt. Diese Reaction ist so empfindlich, dass sie der Flammenreaction der organischen Jodverbindungen <sup>1)</sup> an die Seite gestellt werden darf; in einer Beziehung ist sie derselben sogar vorzuziehen, da sie eine charakteristische Jodreaction ist, was von der Flammenreaction nicht behauptet werden kann. Die letztere ist aber dadurch ausgezeichnet, dass sie auf alle organischen Jodverbindungen anwendbar ist, während sich die Reaction mit Phenyljodidchlorid auf bestimmte Jodkörper beschränkt.

Bromwasserstoffsäure Salze sind widerstandsfähiger gegen Phenyljodidchlorid als die Jodverbindungen, dieselben gehen erst nach und nach bei gewöhnlicher Temperatur unter Bromabgabe in die Chloride über; durch Erwärmen kann die Umsetzung beschleunigt werden. Auf das Aethylbromid wirkte das Reagens selbst bei längerem Kochen nicht ein. — Uebergießt man das Phenyljodidchlorid mit wässrigen Lösungen von Ammoniak, Kalium- oder Natriumhydroxyd, so wirken die Körper so langsam auf einander ein, dass das Wasser verdunsten kann, und dabei der grösste Theil des Jodidchlorids unverändert bleibt. Erwärmt man verdünnte wässrige Lösungen von Cyankalium, so entwickelt sich Cyangas, das an seiner Flammenreaction erkannt wurde; sehr conc. Lösungen lieferten wenig des Gases und färbten sich rasch schwarzbraun. Auf Anilin wirkt das Phenyljodidchlorid unter heftigem Zischen ein; jedenfalls bilden sich dabei neben

<sup>1)</sup> Annl. Ber. über d. 58. Vers. d. Naturforscher u. Aerzte zu Freiburg i. B., S. 74.

## 158 Willgerodt: Ueb. einige aromatische Jodidchloride.

Farbstoffen chlorirte Aniline; auch Chinolin und Phenol werden von dem Additionsprodukt chlorirt.

Alle Analysen, die von dem Phenyljodidchlorid ausgeführt wurden, deuten darauf hin, dass es nicht vollständig rein vorlag. Der Chlorgehalt der Verbindung wurde einmal in der Weise bestimmt, dass sie in eine wässrige Jodkaliumlösung eingeführt und so lange mit einem Glasstabe umgerührt wurde, bis vollständige Umsetzung eingetreten war. Das ausgeschiedene, im Ueberschuss von Jodkalium gelöste Jod wurde mit einer sehr verdünnten Lösung von unterschwefligsaurem Natron titirt. Da diese Analysen gegen 2% Chlor zu wenig ergaben, so wurde das Chlor auch noch gewichtsanalytisch bestimmt. Dabei wurde

	gefunden:	berechnet:
Cl	1. 23,8% (Titration)	25,8%
	2. 24,6% (Gewichtsanalyse)	—

Auch durch eine Verbrennung wurde die Unreinheit der Substanz constatirt:

	gefunden:	berechnet:
C	28%	26,8%
H	2,8%	1,8%

Schliesslich sei noch bemerkt, dass man bei der indirecten Titration des Chlors in dem Phenyljodidchlorid nur einige Centigramm der Substanz in Anwendung zu bringen braucht.

### 2. p-Bromphenyljodidchlorid, $C_6H_4Br(JCl_2)$ .

Zur Darstellung des p-Bromphenyljodidchlorids wurde die zu Grunde liegende Substanz in Chloroform aufgelöst und Chlor eingeleitet. Die Lösung färbt sich anfangs gelbgrün und bald beginnt die Ausscheidung des Additionsproduktes, die dann nach kurzer Zeit beendigt ist. Mehren sich die Krystalle nicht mehr, so giesse man die Mutterlauge ab und trockene die feste Verbindung zwischen Fliesspapier. Da das p-Bromphenyljodidchlorid ebenso umsetzungsfähig ist als das Phenyljodidchlorid, so wurde dasselbe wie dieses indirect mit unterschwefligsaurem Natron titirt. Zur Titration wurden nur 0,0895 Grm. Substanz verwendet, die mit einem Ueberschuss einer wässrigen Jodkaliumlösung angewärmt wurden,

## Willgerodt: Ueb. einige aromatische Jodidchloride. 159

um die Umsetzung rasch und vollständig zu erzielen. — Auf diesem Wege wurde dann

	gefunden:	berechnet:
Cl	20,4 %	20,0 %

Das p-Bromphenyljodidchlorid ist ein schöner, in gelben Nadeln oder Säulen krystallisirender Körper. Erhitzt man dasselbe im Schmelzpunktröhrchen auf 115°, so fängt es an, stark zusammenzuschrumpfen; bei 119°—120° erfolgt darauf ein heftiges Aufbrausen und Schmelzen, indem das Chlor entweicht. Aus Metalljodiden und den Alkyljodiden der Fettreihe treibt auch diese Verbindung das Jod aus und Alkohol wirkt in der Weise darauf ein, dass sich Aldehyd bildet und p-Bromjodbenzol regenerirt wird. — Aether, Chloroform und Benzol lösen dieses Dichlorid sehr leicht, zum Theil schon in der Kälte auf. Aus Schwefelkohlenstoff wird diese Substanz, wenn das Lösungsmittel langsam verdunstet, in schönen dicken, gelben Säulen erhalten, die sich zum Messen eignen dürften. Auch der Eisessig ist ein gutes Lösungsmittel; in Petroläther dagegen ist dieses Jodidchlorid in der Kälte fast unlöslich, beim Erwärmen mit demselben wird ein kleiner Theil der festen Substanz gelöst, der sich beim Erkalten in fast farblosen Nadeln wieder ausscheidet.

### 3. Symmetrisches a-Tribromphenyljodidchlorid, $C_6H_3BrBrBr(JCl_2)$ 5 : 4 : 2 : 1

Diese Verbindung wird ähnlich wie die vorhergehende dadurch gewonnen, dass man das bei 165° schmelzende s-a-Tribromjodbenzol in Chloroform auflöst und Chlor einleitet. Sobald sich das Additionsprodukt ausgeschieden hat, wird es nach Entfernung der Mutterlauge zwischen Fliesspapier getrocknet. — Da die Chloratome des s-a-Tribromphenyljodidchlorides locker haften, so liessen sich mit demselben dieselben Reactionen ausführen, wie mit den vorhergehenden Jodidchloriden.

Bei der Titration des durch 0,07925 Grm. Substanz in einer wässrigen Jodkaliumlösung beim Erwärmen ausgeschiedenen Jodes wurden 18,4 % statt 19,8 % Chlor gefunden.

Hinsichtlich der Löslichkeit verhält sich dieser Körper ganz ähnlich wie das Monobromjodidchlorid: dasselbe löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzol, Eisessig und Chloroform; schwieriger in Benzin.

4. p-Nitrophenyljodidchlorid,  $C_6H_4(NO_2)(JCl_2)$   
4:1

Das sehr leicht durch Nitrierung des Jodbenzols zu gewinnende p-Nitrojodbenzol liefert nach der nun schon mehrfach erwähnten Darstellungsmethode der Jodidchloride binnen kurzer Zeit aus der Chloroformlösung dicke, kurze, gelbe Prismen von p-Nitrophenyljodidchlorid.

Auch diese Verbindung ist ebenso reaktionsfähig als die vorhergehenden; der Chlorgehalt derselben liess sich durch Titration in der beschriebenen Weise ermitteln.

Zu der Analyse wurden 0,126 Grm. Subst. angewandt:

	Gefunden:	Berechnet:
Cl	32,5 %	22,2 %

Das p-Nitrophenyljodidchlorid hat keinen Schmelzpunkt. Erhitzt man dasselbe im Schmelzpunktröhrchen auf  $150^\circ$ , so entweicht das Chlor und die gelbe Farbe der Krystalle verschwindet vollständig. Das hinterbleibende, weisse p-Nitrojodbenzol schmilzt bei weiterem Erhitzen bei  $172^\circ$ , ein Zeichen dafür, dass es im reinen Zustande vorhanden ist.

Das p-Nitrophenyljodidchlorid ist in der Kälte unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Aether, wird beim Kochen aber etwas davon aufgenommen; besser löst es sich in Chloroform und Benzol. Alkohol kann auch in diesem Falle nicht als Lösungsmittel verwendet werden, da derselbe unter Aldehydbildung das Chlor entzieht.

Ein Versuch, das  $\alpha$ -Dinitrojodbenzol,  $C_6H_3NO_2NO_2J_2$ ,  
4:2:1

durch Chlorzufuhr in das entsprechende Jodidchlorid überzuführen, misslang; das Jod dieser gelben Verbindung scheint nicht mehr im Stande zu sein, Chlor zu addiren.

Aromatische Jodidbromide scheinen sich überhaupt nicht bilden zu lassen; alle in dieser Hinsicht von mir bis jetzt ausgeführten Arbeiten hatten einen negativen Erfolg.

Mit der Darstellung der Chloradditionsverbindungen mehrfach jodirter aromatischer Kohlenwasserstoffe bin ich beschäftigt; durch diese Anmerkung möchte ich mir diese Arbeit reserviren.

Freiburg i. B., im Januar 1886.

**Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium  
der Universität Leipzig;**

mitgetheilt von

**E. v. Meyer.**

**IV. Ueber die Melanurensäure.**

von

**M. Striegler.**

Von den organischen stickstoffhaltigen Verbindungen ist die Gruppe der aus dem Melam und Mellon, jenen eigenthümlichen Calcinationsprodukten des Rhodanammoniums, entstehenden Körper wenig bearbeitet worden: ein Gebiet, welches, schon von Liebig uns erschlossen, seit seinen Arbeiten und denen seiner Schüler fast vollständig brach gelegen hat.

Wenn ich gerade die Melanurensäure aus der nicht unbedeutenden Anzahl der hierher gehörigen Verbindungen herausgegriffen habe, um sie einer eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen, so geschah dies einmal in Hinblick darauf, dass diese Säure sich ihrer Zusammensetzung nach an eine ziemlich genau bekannte Verbindung, die Cyanursäure, enger anzuschliessen schien; dann auch, weil die Melanurensäure von den aus dem Melam etc. entstehenden Verbindungen noch am besten gekannt ist, und schliesslich mit Rücksicht darauf, dass dieselbe mit ihrer Fähigkeit, als Säure sowohl, wie auch als Basis fungiren zu können, manche Seiten für eine eingehendere chemische Untersuchung darbot.

Die Melanurensäure wurde zuerst beobachtet und beschrieben von Liebig und Wöhler<sup>1)</sup>, als sie die Producte der trockenen Destillation des Harnstoffes einer genauen Untersuchung unterwarfen.

Dann wurde die Melanurensäure dargestellt von Gabriel<sup>2)</sup>, welcher die Angaben Liebig's und Knapp's über die Dar-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 54, 371.

<sup>2)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 8, 1165.

stellung des Ammelids controllirte, anstatt dieses Körpers aber nur Melanurensäure erhalten konnte. Er stellte das salpetersaure und salzsaure Salz derselben dar und analysirte dieselben.

Jäger<sup>1)</sup> fand, dass Melanurensäure nur durch Erhitzen des Melams mit conc. Schwefelsäure auf 150° entsteht; er erhielt ferner aus der Lösung des salpetersauren Salzes oder der reinen Säure in conc. Ammoniak nadelförmige Krystalle von melanurensaurem Ammon, die er aber ihrer leichten Zersetzung wegen nicht analysiren konnte.

Volhard<sup>2)</sup> beobachtete, dass die Salze der Melanurensäure mit Alkalien oder alkalischen Erden als Basis schön krystallisiren, während die Salze mit Oxyden schwerer Metalle als Basis in Wasser unlösliche Niederschläge bilden.

Ausserdem erhielten C. O. Cech und B. Dehmel<sup>3)</sup> die Melanurensäure bei der Einwirkung von Bromcyan auf Cyanamid.

#### Darstellung der Melanurensäure.

Gabriel und Jäger gaben zuerst eine Anleitung zur Darstellung der Melanurensäure in grösserem Maasstabe; besonders Jäger beschreibt die Gewinnung und Reinigung der Säure sehr genau. Er löst rohes Melam in 6 Theilen conc. Schwefelsäure, erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann auf dem Wasserbade: schliesslich erhitzt er auf dem Sandbade, bis 150°, wobei unter plötzlicher Temperaturerhöhung auf 210° eine starke Reaction stattfindet, giesst dann das Product in Weingeist und wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus.

Da die Anwendung von Alkohol mancherlei Uebelstände mit sich bringt, ausserdem das Auskochen mit Wasser für die Darstellung grösserer Quantitäten zu zeitraubend ist, so habe ich das Verfahren Jäger's in verschiedenen Punkten abgeändert.

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 9, 1554.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2, 11, 25. Ber. Berl. chem. Ges. 7, 100.

<sup>3)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 11, 25.



Die Methode, nach welcher ich reine Melanurensäure gewonnen habe, gründet sich auf die Darstellung der schwefelsauren Melanurensäure und Verwandeln derselben in melanurensaures Ammon.

Das Melam erhielt ich durch Erhitzen von Rhodanammonium (meist 400 Grm.) in einem geräumigen hessischen Tiegel auf einem kleinen Gasofen während etwa 4 Stunden, bis die Masse gelb geworden war und keine flüchtigen Producte mehr entwickelte.

Die Calcination des Rhodanammoniums in einem Kolben oder einer Retorte im Metallbade vorzunehmen, was ich zuerst versuchte, ist nicht rätlich, da Glasgefässe kaum 2 bis 3 Operationen aushalten, in vielen Fällen schon beim ersten Versuche springen, und so einen grossen Verlust an Material herbeiführen.

Gewöhnlich erhielt ich aus 400 Grm. Rhodanammonium 100 Grm. rohes Melam, die Ausbeute betrug demnach 25%.

Das so dargestellte Melam ist ohne weiteres geeignet zur Darstellung der Melanurensäure. 109 Grm. desselben werden in einem Kolben von etwa 1 Lit. Capacität gegeben und nach und nach 300 Grm. conc. Schwefelsäure zugesetzt. Die Masse erhitzt sich unter Entwicklung sehr bedeutender Mengen eines brennbaren Gases ( $CS_2$ ) und schliesslich löst sich das Melam fast vollständig auf. Die Lösung wird im Sandbade erhitzt, bis sich wieder starke Gasentwicklung zeigt (etwa bei  $190^\circ$ ), nach 5 Minuten dauernder Einwirkung erkalten gelassen und schliesslich unter fortwährendem Umrühren in ein geräumiges Becherglas, das 1 Lit. Wasser enthält, eingegossen. Die Lösung ist meist vollständig klar, doch nach 24stündigem Stehen haben sich Krystalle von schwefelsaurer Melanurensäure ausgeschieden, die gelbliche Krusten oder sehr schöne, kugelige Aggregate bilden.

Die Krystalle werden abgesaugt, ausgewaschen und noch feucht in einer Reibschale zu einem feinen Brei zerrieben. Die Masse wird mit conc. Ammoniak bis zur völligen Auflösung gekocht und filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisiren beim Erkalten prachtwolle, seideglänzende Nadeln aus. Ist

die Lösung nur einigermaassen concentrirt, so geseht die ganze Flüssigkeit zu einer verfilzten Krystallmasse.

Die Nadeln werden über Glaswolle abgesaugt, erst an der Luft, und dann bei 100° getrocknet. Schon an der Luft zerfallen sie zu einem zarten, weissen Pulver, das bei 100° getrocknet, reine Melanurensäure darstellt.

Um die Reinheit des Productes zu constatiren, wurde eine Stickstoffbestimmung damit vorgenommen.

0,0520 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei 24° und 725 Mm. Barometerstand 20 Ccm. Stickstoff, also 0,02276 Grm. = 43,5 %.

Berechnet:  
48,8 %

Gefunden:  
48,5 %.

Die Ausbeute an reiner Melanurensäure betrug 40 Grm. auf 100 Grm. Melam oder 400 Grm. Rhodan ammonium, demnach 40% des Melams oder 10% des angewandten Rhodan ammoniums.

Die reine Melanurensäure ist ein weisses, kreideähnliches Pulver, in Wasser nur sehr wenig, in den übrigen, gewöhnlich angewendeten Lösungsmitteln gar nicht löslich. Dagegen giebt sie schon mit sehr wenig conc. Schwefelsäure eine dickflüssige Lösung; verdünnte Schwefelsäure löst sie nur schwierig in der Kälte, leichter in der Wärme auf, ebenso verhält sich Essigsäure; Salpetersäure und Salzsäure lösen sie sehr leicht auf; noch leichter aber die Alkalien und Ammoniakflüssigkeit.

Mit verdünnten Säuren, schon mit Essigsäure, längere Zeit gekocht, zersetzt sie sich in Ammoniak und Cyanursäure, durch Kochen mit verdünnter Kali- oder Natronlauge findet dieselbe Zersetzung statt, dagegen konnte selbst nach mehrtägigem Kochen mit Baryhydrat oder Kalkhydrat eine Bildung von Cyanursäure nicht nachgewiesen werden.

Aus weiter unten entwickelten Gründen bin ich der Meinung, dass die Melanurensäure ein doppelt so grosses Molekulargewicht besitzt, als bisher angenommen ist, dass also ihre Zusammensetzung durch die Formel  $C_6N_8H_8O_4$  ausgedrückt wird.

**Salze der Melanurensäure.**

Die Melanurensäure kann als Basis sowohl, wie auch als Säure in Salzen fungiren, und beide Reihen liefern eine Anzahl wohl characterisirter Salze.

A. Salze, in denen die Melanurensäure als Basis fungirt.

**Schwefelsaure Melanurensäure.**

Die schwefelsaure Melanurensäure bildet warzige oder kugelige Krystallaggregate, die etwas gelblich gefärbt sind. Sie ist in reinem Wasser nicht, wohl aber in verdünnter Schwefelsäure unzersetzt löslich. Behufs ihrer Darstellung löst man reine Melanurensäure in dem doppelten Gewicht conc. Schwefelsäure, und schüttet die Lösung in die vierfache Menge Wasser, worin sie sich vollkommen auflöst. Nach mehrstündigem Stehen ist das Salz auskrystallisirt. Man sammelt die Krystalle auf einem Filter, lässt abtropfen, vermeidet aber, sie mit reinem Wasser auszuwaschen. Die lufttrockenen Krystalle stellen reine, schwefelsaure Melanurensäure mit 3 Mol. Krystallwasser dar.

Die Schwefelsäurebestimmung ergab:

0,7280 Grm. des Salzes gaben 0,4082 Grm.  $\text{BaSO}_4 = 0,1894$  Grm  $\text{SO}_2 = 19,17\%$   $\text{SO}_3$ .

1,0049 Grm. des Salzes gaben 0,5439 Grm.  $\text{BaSO}_4 = 0,1970$  Grm.  $\text{SO}_2 = 19,67\%$   $\text{SO}_3$ .

Berechnet auf:	Gefunden:	
$\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_8\text{O}_4, \text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	I	II
$\text{SO}_2$	19,17 %	19,67 %
		19,67 %

Eine Bestimmung des Krystallwassers war nicht möglich, da das Salz schon bei  $100^\circ$  einen Theil seiner Schwefelsäure verliert. Man kann dies sehr leicht daran erkennen, dass Filtrirpapier, auf dem man die Substanz bei  $100^\circ$  trocknet, vollständig verkohlt wird, selbst dann, wenn man das Präparat ausgewaschen hat.

Auch beim Behandeln mit reinem Wasser verliert das Salz einen Theil seiner Schwefelsäure.

## Salpetersaure Melanurensäure.

Die salpetersaure Melanurensäure gewinnt man durch Auflösen von reiner Melanurensäure oder von melanurensaurem Ammon in starker Salpetersäure und Auskrystallisiren lassen. So dargestellt, bildet sie feine, weisse Blättchen von perlmutterartigem Glanz, die an der Luft bald matt werden infolge einer geringen Zersetzung unter Entweichen von Salpetersäure.

Auch in verdünnter Salpetersäure löst sich die Melanurensäure auf, doch scheint diese Auflösung nicht das Salz als solches, sondern freie Melanurensäure zu enthalten, da beim Erkalten nur freie Melanurensäure sich ausscheidet. Erst wenn man die Lösung bis zu einem bestimmten Grade concentrirt, erhält man beim Erkalten Krystalle des salpetersauren Salzes. Andererseits fällt beim Verdünnen der Lösung des letzteren mit kaltem Wasser reine Melanurensäure aus, die, mit Wasser einige Male ausgewaschen, keine Reaction auf Salpetersäure mehr giebt.

Mit dem durch Filtrirpapier möglichst getrockneten Salz wurde eine Stickstoffbestimmung vorgenommen.

0,1250 Grm. des Salzes ergaben bei 21° und 760 Mm. Barometerstand 39,4 Ccm. N = 0,0448 Grm. N = 35,89 % N.

Berechnet auf: $C_6N_6H_6O_4 \cdot 2HNO_3$	Gefunden:
N	35,89 %
	36,67 %

## Salzsaure Melanurensäure.

Löst man Melanurensäure in mässig starker Salzsaure auf, so krystallisirt beim Erkalten salzsaure Melanurensäure in feinen Nadeln oder mitunter auch in derben, kugeligen Aggregaten aus. Das Salz verliert bei 100° unter Zurücklassung reiner Melanurensäure seinen sämtlichen Chlorwasserstoff.

Bei dem Versuche, den Chlorgehalt des Salzes durch Silberlösung zu bestimmen, erhielt ich merkwürdiger Weise stets zu niedrige Resultate, was jedoch später durch die Beobachtung genügend aufgeklärt wurde, dass Chlorsilber von salpetersaurer Melanurensäure in nicht unbeträchtlicher Menge gelöst wird. Man kann dies schon aus der Beobach-

tung schliessen, das Salzsäure, in geringer Menge zu einer Lösung von melanurensaurem Silber in Salpetersäure gesetzt, keinen Niederschlag von Chlorsilber hervorbringt.

Der Chlorwasserstoff wurde deswegen einfach aus dem Gewichtsverlust bestimmt, den das Salz bei 120° erleidet.

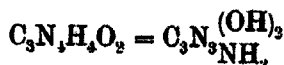
0,9415 Grm. des Salzes ergaben, bei 120° getrocknet, 0,2140 Grm. Gewichtsverlust, = 22,3 %.

Berechnet auf $C_6N_5H_8O_4 + 2HCl$		Gefunden:
HCl:	22,19 %	22,3 %.

**B. Salze, in denen die Melanurensäure als Säure fungirt.**

Die Melanurensäure bildet mit Basen zwei Reihen Salze, solche mit einem, und solche mit zwei Atomen Metall ( $M^I$ ). Das Studium dieser Salze ergab, dass nicht sämtlicher Wasserstoff durch Metall ersetzt werden kann, sondern höchstens der vierte, dann auch der achte Theil.

Die bisher übliche Formel der Melanurensäure



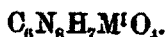
(Monoamid der Cyanursäure)

scheint somit diesem Verhalten zu widersprechen; die verdoppelte Formel:  $C_6N_8H_8O_4$  trägt den Thatsachen besser Rechnung.

Demgemäss wird das Schema für die Reihe der neutralen melanurensauren Salze durch folgende Formel ausgedrückt:



Das allgemeine Symbol der sauren melanurensauren Salze ist dann:



Die neutralen Salze entstehen durch Auflösen der Melanurensäure in den Lösungen der betreffenden Basen; resp. durch Fällen des melanurensauren Natrons mittels der betreffenden Salze.

Die sauren Salze, von denen ich allerdings bis jetzt nur das Natron-, Kali-, Ammon- und Silbersalz darstellen konnte, entstehen auf verschiedenem Wege; das Kali- und Natronsalz durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösungen

der neutralen Salze; das Ammonsalz durch Lösen von Melanurensäure in verdünntem Ammoniak, und das Silbersalz durch Lösen von melanurensaurem Silber in Ammoniak.

### Neutrales melanurensaures Natron.



Behufs Darstellung des neutralen melanurensauren Natrons löst man reine Melanurensäure in verdünnter Natronlauge auf, dampft ein und lässt auskrystallisiren. Meist erhält man das Salz als weisse krystallinische Masse, manchmal auch in kleinen, compacten Krystallen. Dasselbe enthält 6 Mol. Krystallwasser, welches bei 100° entweicht. In Wasser ist das Salz ziemlich leicht löslich, in Alkohol oder Aether dagegen nicht, es kann aus seiner wässerigen Lösung durch Alkohol als weisse, gelatinöse Masse gefällt werden.

#### Analyse des Salzes:

1,8195 Grm. melanurensaures Natron ergaben, bei 110° getrocknet, einen Gewichtsverlust von 0,3525 = 26,72 %.

0,7884 Grm. gaben, mit conc. Schwefelsäure abgedampft und schwach geglüht, 0,2539 Grm.  $Na_2SO_4$  = 0,1109 Grm.  $Na_2O$  = 15,09%  $Na_2O$ .

Berechnet auf  $C_6N_8H_8Na_2O_4 + 6H_2O$

	Berechnet	Gefunden:
$H_2O$	26,48 %	26,72 %
$Na_2O$	15,2 %	15,02 %

Bei der Darstellung des neutralen melanurensauren Natrons schieden sich in einigen Fällen, wenn die heisse Lösung ein wenig abgekühlt war, daraus dünne, mehrere Millimeter lange Nadeln aus. Ich vermuthete, dass diese Krystalle einen anderen Wassergehalt zeigen würden, und filtrirte sie deswegen ab, um sie zu analysiren. Jedoch ergab die Analyse das überraschende Resultat, dass sie nur halb soviel Natrium enthielten als das neutrale melanurensaure Natron.

Dieses Salz war das

### Saure melanurensaure Natron.



Da auf die angegebene Weise nur sehr geringe Mengen dieses Salzes erhalten werden konnten, so wurde nach einer

vortheilhafteren Darstellungsmethode gesucht. Dieser Zweck wurde durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des neutralen Salzes erreicht.

Dabei scheidet sich ein Salz in schönen weissen Nadeln aus, wodurch oft die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Uebrigens kann man je nach Umständen das Salz auch in schönen glänzenden Blättchen mit 2 Mol. Krystallwasser erhalten, jedoch gelang es nicht, obwohl bald mit heisser, bald mit kalter Lösung gearbeitet wurde, willkürlich das eine oder andere Salz zu bereiten. Einmal sogar entstand ein Salz mit 16,2%  $H_2O$ , ein anderes Mal mit 13,00%  $H_2O$ , ein drittes Mal mit 11,92%  $H_2O$ , was 3 Mol.,  $2\frac{1}{2}$  und 2 Mol. Krystallwasser entspricht.

Die Analysen dieser verschiedenen Salze ergaben:

1,8640 Grm. des in Nadeln krystallisirenden Salzes verloren bei  $120^\circ$  0,3179 Grm. an Gewicht, ergaben also einen Verlust von 23,40%.

0,6482 Grm. des Salzes mit conc. Schwefelsäure abgedampft ergaben 0,1228 Grm.  $Na_2SO_4 = 0,0586$  Grm.  $Na_2O = 8,88\%$   $Na_2O$ .

Berechnet auf $C_6N_6H_7NaO_4 + 5H_2O$		Gefunden:
$H_2O$	24,4 %	23,4 %
$Na_2O$	8,48 %	8,33 %

Die leichte Zersetzlichkeit der Krystalle, die schon beim Liegen an der Luft Wasser verlieren, erklärt den zu niedrig gefundenen Wassergehalt.

0,8316 Grm. einer anderen Darstellung gaben 0,1847 Grm.  $H_2O$  ab, = 16,2 %  $H_2O$ .

0,9318 Grm. des Salzes, mit conc.  $H_2SO_4$  abgedampft, gaben 0,0717 Grm.  $Na_2SO_4 - 0,0313$  Grm.  $Na_2O = 9,43\%$   $Na_2O$ .

Berechnet auf $C_6N_6H_7NaO_4 + 3H_2O$		Gefunden:
$H_2O$	16,2 %	16,2 %
$Na_2O$	9,84 %	9,43 %

0,6806 Grm. des mit  $2\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  krystallisirenden Salzes gaben 0,0794 Grm.  $H_2O$  ab, = 13,0 %  $H_2O$ .

Berechnet auf $C_6N_6H_7NaO_4 + 2\frac{1}{2} H_2O$		Gefunden:
$H_2O$	13,5 %	13,0 %

0,8962 Grm. des in Blättchen krystallisirenden Salzes gaben 0,107 Grm.  $H_2O$  ab, = 11,92%.

Berechnet auf $C_6N_6H_7NaO_4 + 2H_2O$		Gefunden:
$H_2O$	11,47 %	11,92 %

Bei der Darstellung des Salzes muss man einige Vorsichtsmaßregeln beobachten. Man verfährt am besten so, dass man Kohlensäure etwa eine halbe Stunde lang in eine kochende Lösung von melanurensaurem Natron einleitet, den Krystallbrei, der sich beim Erkalten ausscheidet, absaugt und mit so wenig als möglich kaltem Wasser auswäscht. Hat man dagegen die blättrigen Krystalle erhalten, so sammelt man dieselben am besten auf einem Faltenfilter.

Das Salz ist in Wasser nicht löslich; es zersetzt sich zum Theil damit, doch gelang es mir nicht, eine glatte Zerlegung in Melanurensäure und neutrales Salz herbeizuführen.

#### Neutrales melanurensaures Kali.



Das neutrale melanurensaure Kali wird auf dieselbe Weise, wie das analoge Natronsalz, durch Auflösen von Melanurensäure in verdünnter Kalilauge dargestellt. Aus der übersättigten Kalilauge fällt es als weisses Pulver aus; umkrystallisirt bildet es etwas gelblich gefärbte, kugelige Aggregate von rhombischen Pyramiden. Es krystallisirt ohne Krystallwasser, ist in Wasser ziemlich leicht, nicht aber in Alkohol oder Aether löslich.

Die Analyse ergab:

0,4202 Grm. des Salzes gaben 0,2240 Grm.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  = 0,1207 Grm.  $\text{K}_2\text{O}$  = 28,6 %  $\text{K}_2\text{O}$ .

Berechnet auf  $\text{C}_6\text{N}_8\text{H}_6\text{K}_2\text{O}_4$ ,  
 $\text{K}_2\text{O}$  28,3 %

Gefunden:  
 28,6 %.

#### Saures melanurensaures Kali.



Das saure melanurensaure Kali entsteht durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des neutralen Salzes. Jedoch ist die Reindarstellung des Salzes mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, die ich noch nicht gänzlich zu überwinden vermochte. Die Kohlensäure scheidet zwar, in eine heisse Lösung von neutralem melanurensaurem Kali einleitet, ein in schönen Nadeln krystallisirendes Salz ab, das aber mit Wasser sich sofort zersetzt, und deswegen gar



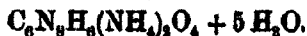
nicht ausgewaschen werden darf. Daher kommt es, dass die Kalibestimmung eine wesentliche Differenz von der berechneten zeigt, aber gleichwohl keinen Zweifel darüber lässt, dass ich das gesuchte Salz unter den Händen hatte. Dasselbe bildet, wenn es aus der heissen Lösung krystallisirt, feine, büschelförmig vereinigte Nadeln, die oft die Grösse von einigen Millimetern erreichen.

Die Bestimmung des Kalis in einem mit Filtrirpapier möglichst abgepressten und dann getrockneten Product ergab:

0,2850 Grm. des Salzes gaben 0,0758 Grm.  $K_2SO_4 = 0,04099$  Grm.  $K_2O = 17,44\%$   $K_2O$ .

Berechnet auf $C_6N_3H_3KO_4$		Gefunden:
$K_2O$	16,0 %	17,44 %

#### Neutrales melanurensaures Ammon.



Das neutrale melanurensaure Ammon entsteht durch Auflösen von Melanurensäure in sehr concentrirtem Ammoniak und krystallisirt beim Erkalten aus dieser Lösung in feinen Nadeln des monoklinen Systems. Dieselben zerfallen an der Luft zu einem zarten, weissen Pulver und verlieren hierbei neben Wasser auch einen Theil ihres Ammoniaks. Durch Trocknen bei  $100^\circ$  wird die Gesamtmenge des Wassers und Ammoniaks ausgetrieben, und reine Melanurensäure bleibt zurück. Die Unbeständigkeit der Krystalle des Ammonsalzes zeigt sich schon darin, dass sie sich beim Stehenlassen mit der Mutterlauge unter Bildung der compacten Krystalle des sauren Salzes zersetzen. Bringt man die Nadeln mit reinem Wasser zusammen, so zerfallen sie nach einigen Minuten zu einem weissen Pulver, das aus mikroskopisch kleinen, rhombischen Tafeln besteht.

Die Analyse des Salzes machte, eben wegen seiner leichten Zersetzlichkeit, einige Schwierigkeiten; doch ist es mir gelungen, die Zusammensetzung desselben mit genügender Sicherheit festzustellen.

Ich löste reine Melanurensäure in conc. Ammoniak auf, saugte nach einigen Stunden die ausgeschiedenen Nadeln

ab, wusch sofort 4—5 Mal mit absolutem Alkohol nach und verdrängte diesen durch absoluten Aether. Hierauf wurden die Krystalle getrocknet, bis der Geruch nach Aether verschwunden war, und die zur Analyse nöthigen Mengen abgewogen.

Eine Quantität wurde über titrirter Schwefelsäure einige Tage stehen gelassen, der Gewichtsverlust so wie das entwickelte Ammoniak bestimmt, dann die Substanz mit Natronlauge übergossen und wiederum über titrirter Schwefelsäure stehen gelassen, um auch das nunmehr entwickelte Ammoniak zu bestimmen.

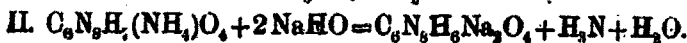
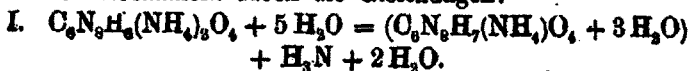
Auf 2,7165 Grm. der nadelförmigen Krystalle wurden 7,8 Ccm. Normalschwefelsäure zur Neutralisation des entwickelten Ammoniaks verbraucht, = 0,1326 Grm  $H_2N$  = 4,89 %.

Dieselbe Menge hatte während des Stehens über titrirter Schwefelsäure 0,3954 Grm. an Gewicht verloren, = 14,56 %. Mit Natronlauge versetzt, gab die Substanz noch eine Quantität Ammoniak aus, die durch 7,1 Ccm. Normalsäure neutralisirt wurde, = 0,1267 Grm.  $NH_3$  = 4,74 %  $NH_3$ .

Aus diesen Daten berechnet sich die Formel



Die Zersetzungen, welche bei der Analyse stattfanden, werden versinnlicht durch die Gleichungen:



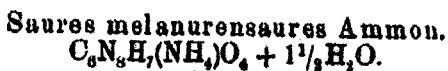
	Berechnet:	Gefunden:
Gleichung I	$H_3N$ 4,48 %	4,89 %
	Verlust 13,95 %	14,56 %
Gleichung II	$H_3N$ 4,48 %	4,74 %

Um die Richtigkeit der Formel noch genauer zu prüfen, wurden folgende Bestimmungen vorgenommen:

0,4857 Grm. verloren, bei 120° getrocknet, 0,1447 Grm. = 30,13 % an Gewicht.

0,3968 Grm. lieferten nach dem Stehenlassen über verdünnter Salzsäure 0,3990 Grm.  $PtCl_4 \cdot 2H_2NCl$  = 0,02598 Grm.  $NH_3$  = 8,21 %  $NH_3$ .

	Berechnet auf $C_6N_9H_6(NH_4)_3O_4$	Gefunden:
Gesamtverlust:	30,27 %	30,13 %
Gesamtmenge des $H_3N$ :	8,95 %	8,21 %



Das saure, melanurensaure Ammon bildet je nach der Darstellungsmethode gelblich-weiße Krystallkörner, oder ein weißes krystallinisches Pulver, das aus mikroskopisch kleinen Krystallblättchen des rhombischen Systems besteht. Das in Krystallkörnern gewonnene Salz enthält  $1\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser, welches zugleich mit 1 Mol. Ammoniak beim Erhitzen auf  $100^\circ$  entweicht, unter Zurücklassung von reiner Melanurensäure. Man erhält das Salz in der körnigen Modification durch Erkalten einer Auflösung von Melanurensäure in verdünntem Ammoniak, resp. durch längeres Stehen der Nadeln des neutralen Salzes mit der Mutterlauge.

Als krystallinisches Pulver gewinnt man es dadurch, dass man das neutrale Salz an der Luft zerfallen lässt.

Das saure melanurensaure Ammon ist das am besten characterisirte saure Salz der Melanurensäure, ich habe deswegen die Analyse auf alle Bestandtheile ausgedehnt.

1,0780 Grm. verloren bei  $100^\circ$  0,1499 Grm. an Gewicht, = 13,98 %.

1,6292 Grm. verloren bei  $120^\circ$  0,2400 Grm. an Gewicht, = 14,74 %.

1,6502 Grm., mit NaHO über Normalschwefelsäure stehen gelassen, neutralisirten 8,0 Ccm. derselben; dies entspricht 0,1020 Grm.  $NH_3$  = 6,05 %.

0,3185 Grm. gaben bei  $17^\circ$  und 733 Mm. Barometerstand 121,7 Ccm. N = 0,1854 Grm. N = 42,52 % N.

0,1809 Grm. gaben bei  $27^\circ$  und 754 Mm. Barometerstand 66,2 Ccm. N = 0,07104 Grm. N = 42,07 %.

0,3456 Grm gaben mit CuO und vorgelegter Kupferspirale verbrannt 0,1628 Grm.  $H_2O$  = 0,01807 Grm. H = 5,23 % H, und ferner 0,2918 Grm.  $CO_2$  = 0,0798 Grm. C = 23,06 % C.

0,4020 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,1928 Grm.  $H_2O$  = 0,0214 Grm. H = 5,03 % H und 0,3451 Grm.  $CO_2$  = 0,09411 Grm. C = 23,41 % C.

Zusammenstellung der Resultate:

Berechnet auf		Gefunden:			
$C_6N_8H_7(NH_4)O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$		I	II	III	
Verlust ( $100^\circ$ — $120^\circ$ )	14,87 %	13,98 %	14,74 %	—	
$H_2N$	5,67 %	—	—	6,05 %	
N	42,00 %	42,52 %	42,07 %	—	
C	23,4 %	—	—	23,06 %	23,41 %
H	4,7 %	—	—	5,23 %	5,03 %

## Melanurensaurer Kalk.



Derselbe wird durch längeres Kochen von Melanurensäure mit Kalkhydrat dargestellt. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich das in kaltem Wasser fast unlösliche Salz in sehr schönen, wohl ausgebildeten Prismen oder in büschelförmig vereinigten Nadeln ab.

Die Bestimmung des Krystallwassers führte zu keinem entscheidenden Resultate, da dasselbe zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur entweicht. Um alles Krystallwasser auszutreiben, muss man bis 150° erhitzen.

1,0198 Grm. gaben, bei 150° getrocknet, 0,3128 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  ab, = 30,65 %  $\text{H}_2\text{O}$ .

1,0774 Grm. einer anderen Darstellung gaben bei 150° 0,3470 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  ab, = 31,94 %  $\text{H}_2\text{O}$ .

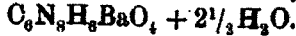
Berechnet auf:		Gefunden:	
$\text{C}_6\text{N}_8\text{H}_8\text{CaO}_4$	{	+ 7 $\text{H}_2\text{O}$ 30,00 %	} 30,65 %    31,94 %
		+ 7½ $\text{H}_2\text{O}$ 31,47 %	
		+ 8 $\text{H}_2\text{O}$ 32,9 %	
		I	II

0,7384 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgedampft und gelind geglüht 0,3444 Grm.  $\text{CaSO}_4$  = 0,1488 Grm.  $\text{CaO}$  = 19,92 %  $\text{CaO}$ .

0,9565 Grm. des Salzes mit 30,65 %  $\text{H}_2\text{O}$  gaben, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgedampft, 0,3189 Grm.  $\text{CaSO}_4$  = 0,1300 Grm.  $\text{CaO}$  = 12,80 %  $\text{CaO}$ , auf trockene Substanz berechnet 19,89 %  $\text{CaO}$ .

Berechnet auf		Gefunden:	
$\text{CaO}$	{	I	II
	}	19,92 %	19,89 %
	$\text{C}_6\text{N}_8\text{H}_8\text{CaO}_4$		
	19,81 %		

## Melanurensaurer Baryt.



Der melanurensaure Baryt wird dargestellt durch Auflösen von Melanurensäure in starkem Barytwasser unter längerem Kochen. Aus der heissen Lösung scheiden sich beim Erkalten feine Büschel von Krystallnadeln ab; einmal erhielt ich statt ihrer schöne, glänzende Blättchen, die dieselbe Zusammensetzung wie die Nadeln zeigten. Da das Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasser verlor, so wurde auf eine genaue Krystallwasserbestimmung verzichtet. Das bei 100° getrocknete Salz zeigte einen constanten Ge-

halt an Krystallwasser, welches erst bei 150° vollständig entwich, und einer Menge von 2 $\frac{1}{2}$  Mol. entsprach.

0,9289 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes, auf 150° erhitzt, verloren 0,0979 Grm. H<sub>2</sub>O = 10,54 % H<sub>2</sub>O.

0,3198 Grm. desselben Salzes mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingedampft und geglüht gaben 0,1721 Grm. BaSO<sub>4</sub> = 0,1131 Grm. BaO = 35,34 % BaO.

Berechnet auf C <sub>6</sub> N <sub>4</sub> H <sub>8</sub> BaO <sub>4</sub> + 2 $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O:		Gefunden:
H <sub>2</sub> O	10,32 %	10,54 %
BaO	35,10 %	35,34 %

### Melanurensaure Salze der schweren Metalle.

Die löslichen Salze der schweren Metalle geben mit melanurensaurem Natron sämtlich Fällungen; diejenigen Basen, die sonst gefärbte Salze liefern, bilden nur wenig gefärbte Niederschläge; die Salze der übrigen Metalle sind vollkommen farblos.

Das Eisenoxydsalz, erhalten durch Fällung von Eisen-  
vitriollösung mit melanurensaurem Natron, bildet einen voluminösen Niederschlag, der sich sofort dunkel färbt.

Das Eisenoxydsalz entsteht beim Füllen von Eisen-  
chlorid mit melanurensaurem Natron. Es bildet einen hell-  
gelben, äusserst feinkörnigen Niederschlag, der für die Me-  
lanurensäure charakteristisch ist.

Das Blei, Quecksilber-, Zink- und das Zinnsalz  
sind weisse Niederschläge ohne besonders charakteristische  
Eigenschaften.

Das Kupfersalz ist ein hellgrünes, in Ammoniak mit  
blauer Farbe lösliches Pulver. Aus der ammoniakalischen  
Lösung liess sich kein Kupferoxydammonsalz isoliren.

0,3998 Grm. des Salzes gaben 0,0868 Grm. CuO = 25,55 %.		
Berechnet auf C <sub>6</sub> N <sub>4</sub> H <sub>8</sub> CuO <sub>4</sub> :	Gefunden:	
CuO	25,01 %	25,55 %

Das Nickelsalz stellt ein hellgrünes, fast weisses Pulver  
dar, das in Ammoniak leicht zu einer blauen Flüssigkeit  
löslich ist. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes  
ergab noch einen Wassergehalt, der 2 Mol. H<sub>2</sub>O entsprach.

0,1785 Grm des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0379 Grm.  
NiO = 21,29 %.

Berechnet auf C <sub>6</sub> N <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NiO <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O:		Gefunden:
NiO	21,45 %	21,29 %

176 Striegler: Ueber die Melanurensäure.

Das Cobaltsalz ist ein ultramarinblaues Pulver, das sich in Ammoniak mit rother Farbe löst. Die Analyse ergab:

0,8462 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0842 Grm. CoO = 24,32 % CoO.

Berechnet auf $C_6N_6H_6CoO_4$ :		Gefunden:
CoO	23,92 %	24,32 %

Neutrales melanurensaures Silber.



Von besonderem Interesse unter den melanurensauren Salzen der schweren Metalle sind die Silbersalze; es gelang, ein saures und ein neutrales Silbersalz zu gewinnen.

Letzteres erhält man als einen erst voluminösen, dann beim Erhitzen krystallinisch werdenden Niederschlag, wenn man neutrales melanurensaures Natron mit salpetersaurem Silber fällt.

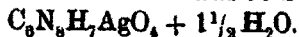
Das trockene Salz stellt ein weisses, lockeres Pulver dar, welches, längere Zeit auf 120° erhitzt, immer noch 1 Mol. Wasser enthält, höher erhitzt, aber sich schwärzt.

Die Silberbestimmung ergab:

0,2514 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,1107 Grm. Ag, = 44,04 % Ag.

Berechnet auf $C_6N_6H_6Ag_3O_4 + H_2O$ .		Gefunden:
Ag	44,3 %	44,64 %

Saures melanurensaures Silber.



Das saure melanurensaure Silber erhält man durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von Melanurensäure mit salpetersaurem Silber und Kochen der mit viel conc. Ammoniak versetzten Flüssigkeit bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages. Aus dem etwas eingengten Filtrat scheidet sich das saure Salz in Krusten ab. Lufttrocken, sowie bei 100° getrocknet enthält es  $1\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser, bei höherer Temperatur schwärzt es sich.

Die Analyse ergab:

0,4460 Grm. des Salzes lieferten, mit CuO und vorgelegter Kupferspirale verbrannt, 0,1196 Grm.  $H_2O$  = 0,0139 Grm. H = 2,98 % H, und 0,3007 Grm.  $CO_2$  = 0,08185 Grm. C = 18,34 %.

0,2710 Grm. melanurensaures Silber ergaben bei 22° und 756 Mm. Barometerstand 69,8 Ccm. N = 0,7886 Grm. N = 28,75 %.

0,2010 Grm. des Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0554 Grm. Ag = 27,56 % Ag.

#### Zusammenstellung der Resultate:

Berechnet auf:		Gefunden:		
$C_6N_6H_4AgO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$		I	II	III
C	18,47 %	18,84 %	—	—
H	2,56 %	2,98 %	—	—
N	28,2 %	—	28,75 %	—
Ag	27,69 %	—	—	27,65 %

#### Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Melanurensäure.

Ein treffliches Mittel, die Constitution der Melanurensäure zu erforschen, hätte das Studium ihrer Aether abgeben können. Leider ist es mir auf keine Weise gelungen, solche darzustellen; weder die Destillation des melanurensauren Natrons mit aetherschwefelsaurem Kali, noch das Erhitzen der Melanurensäure oder des melanurensauren Silbers mit Jodaethyl, Bromäethyl, Acetylchlorid, Chlorkohlensäureäther, unter gewöhnlichem Druck sowohl wie im geschlossenen Rohr auf 200° ergaben trotz vielfach abgeänderter Versuchsbedingungen Derivate der Melanurensäure.

Da dieser Weg, einen Aufschluss über die Constitution der Melanurensäure zu erhalten, zu keinem Resultate führte, so studirte ich die Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf die Säure, in der Erwartung, das in derselben vorhandene Hydroxyl durch Chlor zu substituiren.

10 Grm. scharf getrocknete Melanurensäure wurden mit 100 Grm. Fünffach-Chlorphosphor am Rückflusskühler im Oelbad 12 Stunden lang erhitzt. Die Masse verflüssigte sich, und es entstand eine Lösung des Products in Phosphoroxchlorid, welche beim Erkalten erstarrte. Um aus derselben das etwa gebildete Chlorid zu isoliren, kochte ich das Product mit Petroleumäther aus, filtrirte denselben und destillirte ihn bis auf einen geringen Rest ab. Ich erhielt aus der rückständigen Flüssigkeit eine geringe Menge dünner, glänzender Blättchen, die einen penetranten Geruch besaßen

und die Augen heftig zu Thränen reizten. Sie liessen sich sublimiren; der Schmelzpunkt der so erhaltenen Krystalle war  $144^{\circ}$ .

Da ich auf dem angegebenen Wege trotz vielfacher Wiederholungen der Operation immer nur sehr wenig Substanz erhielt, suchte ich nach einem anderen Verfahren, die Krystalle zu isoliren, und es gelang mir schliesslich, eine Methode zu finden, die wenig zu wünschen übrig lässt.

Das flüssige Product obiger Reaction wurde abdestillirt, bis der Rückstand dickflüssig zu werden begann; das Uebergegangene wurde noch einmal destillirt, und das Destillat in 3 Fractionen, und zwar das bis  $120^{\circ}$ , das von  $120^{\circ}$ — $190^{\circ}$  und von  $190^{\circ}$ — $270^{\circ}$  Uebergehende, aufgefangen. Die erste Fraction blieb beim Erkalten flüssig, die zweite erstarrte zum Theil, die dritte wurde vollständig fest.

Von der zweiten wurde das Flüssige so gut als möglich abgossen, durch Erwärmen der feste Rückstand geschmolzen, mit der dritten Fraction vereinigt und noch einmal fractionirt. Das von  $180^{\circ}$ — $250^{\circ}$  Uebergehende wurde gesondert aufgefangen, nach dem Erstarren in absolutem Aether gelöst und auskrystallisiren gelassen. Die Krystalle wurden mit Filtrirpapier getrocknet, und ein Theil davon für die Analyse noch einmal zwischen zwei Uhrgläsern sublimirt.

Der Schmelzpunkt des Sublimats war wiederum  $144^{\circ}$ . Da der Schmelzpunkt des festen Chlorcyans (Cyanurchloride) bei  $145^{\circ}$  liegt, so vermuthete ich, dass das Product mit diesem Körper identisch wäre. In der That bestätigte die Analyse meine Annahme.

0,2084 Grm. der sublimirten Substanz gaben mit Kalk gegährt  
0,4862 Grm. AgCl = 0,1202 Grm. Cl = 57,68 % Cl.

Berechnet auf $C_2N_2Cl_2$ :		Gefunden:
Cl	57,7 %	57,68 %

Ferner wurde die Identität der Substanz mit Cyanurchlorid noch nachgewiesen durch Ueberführung derselben in Cyanursäure. Dieselbe krystallisirte aus der eingeengten Lösung der Substanz in Wasser in schönen Nadeln aus, die mit Kupferoxydammoniak den charakteristischen violetten



Niederschlag gaben. Ausser Cyanursäure und Salzsäure war kein anderes Product entstanden, wovon ich mich noch besonders überzeugte.

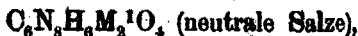
Noch viele andere Versuche wurden angestellt, um über die Constitution der Melanurensäure einigen Aufschluss zu erhalten, jedoch ohne Erfolg. Chlor, Brom, rauchende Jodwasserstoffsäure vermochten nicht, auf die Melanurensäure irgendwie einzuwirken. Ebensowenig führte Erhitzen mit Zinkstaub, Reductionsversuche mit Natrium, mit Zinn und Salzsäure zu einem befriedigenden Resultate. Uebermangansaures Kali in saurer Lösung giebt Cyanursäure, sonst aber kein weiteres Zersetzungsproduct.

Um festzustellen, wie der Stickstoff, der beim Kochen mit Alkalien als Ammoniak austritt, im Molekül der Melanurensäure fungirt, versuchte ich mittels Natriumalkoholat eine der erwähnten Zersetzung analoge Reaction herbeizuführen, in der Hoffnung, dass, je nachdem der Stickstoff als Amid, Imid oder Nitril vorhanden ist, Aethylamin, Diäthylamin oder Triäthylamin entstehen könnten; doch auch diese Versuche sind noch zu keinem befriedigenden Ergebniss gelangt. Ebensowenig hatte ich Erfolg, als ich an Stelle des Natriumalkoholates Phenolnatrium verwendete. Auch mit Phenylhydrazin habe ich weder Additions- noch Condensationsproducte erhalten können.

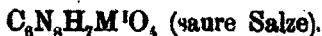
Die Hauptresultate der vorstehenden Arbeit lassen sich in folgenden Sätzen zusammen fassen:

1) Die Melanurensäure bildet sowohl mit Säuren als auch mit Basen wohl characterisirte Salze, von denen die ersteren ziemlich unbeständig sind. Der Character als Säure ist demnach stärker ausgeprägt, als die basischen Eigenschaften der Melanurensäure.

2) Die Melanurensäure ist eine zweibasische Säure; ihr kommt mit grosser Wahrscheinlichkeit die Zusammensetzung:  $C_6N_3H_3O_4$  zu; die eine Reihe der Metallsalze hat die allgemeine Zusammensetzung:



die andere



## 180 Elbs: Beiträge z. Kenntniss aromatischer Ketone.

3) Die Melanurensäure reagirt auf Fünffach-Chlorphosphor unter Bildung von Phosphoroxychlorid und Cyanurchlorid.

4) Gegen sonstige Agentien verhält sich die Säure sehr indifferent.

Leipzig, im August 1885.

## Beiträge zur Kenntniss aromatischer Ketone.

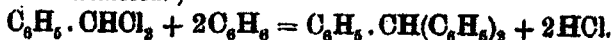
Erste Mittheilung;

von

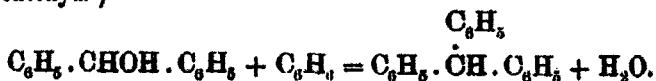
Karl Elbs.

Bei Gelegenheit der Untersuchungen über Triphenylmethan und einige seiner Homologen bedurfte ich ausser der gewöhnlichen Methode zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen der Triphenylmethangruppe — Einwirkung von Chloroform oder Chlorpikrin auf aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumchlorid — noch andere Verfahren, weil das ersterwähnte nur solche homologe Triphenylmethane liefert, welche am Methankohlenstoffatom 3 gleiche aromatische Reste gebunden enthalten. Von den vielen bekannten Darstellungsweisen erschienen folgende praktisch brauchbar:

1. Die Umsetzung von Benzalchlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Zinkstaub oder Aluminiumchlorid.<sup>1)</sup>



2. Die Condensation secundärer aromatischer Alkohole mit aromatischen Kohlenwasserstoffen mittelst Phosphor-pentoxyd.<sup>2)</sup>



<sup>1)</sup> Böttinger, Ber. Berl. chem. Ges. 12, 976.

<sup>2)</sup> Baeyer u. Hemilian, das. 7, 1204.

3. Die Zersetzung der  $\beta$ -Pinakoline durch Alkalien.<sup>1)</sup>  
 $(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_5 + H_2O = (C_6H_5)_3 \cdot CH + C_6H_5 \cdot COOH.$

Die erste Synthese erwies sich der schlechten Ausbeute wegen als ungeeignet. Günstigere Resultate lieferten die beiden andern. Das ursprüngliche Ausgangsmaterial für dieselben bildet das Benzophenon und seine Homologen. Zur Gewinnung dieser Ketone konnte nur die Friedel-Crafts'sche Synthese in Betracht kommen, welche schon vielfach dazu gedient hatte, jedoch ohne dass bisher in allgemeinerer Weise die günstigsten Versuchsbedingungen festgestellt und genaue, ins Einzelne gehende Angaben darüber bekannt gemacht wurden. Das nächste Ziel der Untersuchung war also, für die Darstellung der aromatischen Ketone mittelst der Reaction von Friedel und Crafts ein Verfahren auszuarbeiten, welches in weiterem Umfange zuverlässig brauchbar war. Dieses Ziel liess sich in befriedigender Weise erreichen, und da in Folge dessen eine Reihe von Ketonen in grösserer Menge zur Verfügung standen, so wurden dieselben nicht lediglich in oben erwähntem Sinne zur Synthese von Homologen des Triphenylmethans verwendet, sondern auch, sofern sie wenig oder gar nicht bekannt waren, anderweitig untersucht, so betreffs ihrer Fähigkeit; durch Condensation unter Wasseraustritt homologe Anthracene zu bilden.

#### Verfahren zur Darstellung der Homologen des Benzophenons.

Kohlenwasserstoff und Säurechlorid werden in äquivalenten Mengen gemischt und nöthigenfalls so viel Schwefelkohlenstoff zugesetzt, dass eine klare Lösung entsteht. In einen geräumigen, mit Rückflusskühler versehenen Kolben giesst man eine dem Volumen obiger Mischung entsprechende Menge Schwefelkohlenstoff, trägt ungefähr so viel Chloraluminium ein, als das Gewicht des angewandten Säurechlorids ausmacht und giebt durch den Kühler in kleinen Mengen das Gemisch zu, indem man jeweils abwartet, bis

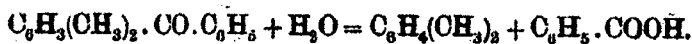
<sup>1)</sup> Thörner u. Zinke, Ber. Berl. chem. Ges. 10, 1475; 11, 63.

die unter starker Salzsäureentwicklung und freiwilliger Erwärmung vor sich gehende Reaction nachgelassen hat. Wenn alles eingetragen ist, so erwärmt man auf dem Wasserbade, bis die Salzsäureentwicklung nahezu aufhört. Nach dem Erkalten giesst man durch den Kühler sehr wenig Wasser hinab und schüttelt um; nach Ablauf der stürmischen Einwirkung wiederholt man den Wasserzusatz, bis keine Reaction mehr stattfindet und destillirt hierauf mit Wasserdampf. Dadurch zersetzt sich allenfalls noch vorhandenes Säurechlorid; Schwefelkohlenstoff und noch unangegriffener Kohlenwasserstoff gehen vollständig, die aus dem Säurechlorid entstandene Säure je nach Umständen ganz oder theilweise über, während die Homologen des Benzophenons, welche nur spurenweise mit Wasserdämpfen flüchtig sind, als braun gefärbte, schwere Oele oder gelbe, butterartige Massen zurückbleiben. Man giesst die überstehende wässrige Chloraluminiumlösung ab, so gut es angeht, setzt sehr verdünnte rohe Salzsäure zu und leitet nochmals  $\frac{1}{2}$  Stunde lang Dampf ein; dann wird die wässrige Flüssigkeit wieder abgossen, das Keton mit Wasser gewaschen, sehr verdünnte Natronlauge zugegeben, wiederum  $\frac{1}{2}$  Stunde lang Dampf eingeleitet und mit Wasser gewaschen. Man trennt nun das Keton im Scheidetrichter vom Wasser, erwärmt es, um alle Feuchtigkeit zu vertreiben, kurze Zeit auf  $110^{\circ}$  und unterwirft es der fractionirten Destillation. In Fällen, wo das Vorhandensein von Isomeren ausgeschlossen ist, bleibt schon bei der ersten Destillation der Siedepunkt fast ganz constant. Die Ausbeute an reinen Ketonen beträgt  $50\%$  —  $80\%$  der berechneten.

Alle bei der Ausführung der Synthese in Anwendung kommenden Gefässe und Substanzen müssen natürlich gut getrocknet sein. Um während der Darstellung das Eindringen von Feuchtigkeit aus der Atmosphäre zu verhindern, empfiehlt es sich, in das Gasleitungsrohr, welches aus dem obern Ende des Kühlers den Chlorwasserstoff wegführt, ein Chlorcalciumrohr einzuschalten.

Die vortheilhafte Wirkung des Schwefelkohlenstoffs ist eine dreifache; fürs erste dient er als Verdünnungsmittel.

welches eine langsame, ruhige Umsetzung sichert; dann hält er beim Erwärmen auf dem Wasserbade die Temperatur stets in der für die Reaction günstigsten Höhe von etwa 50° und schliesslich verhindert er, dass bei der heftigen Einwirkung des Wassers auf die Reactionsmasse ein Theil der letzteren verharzt; specielle Versuche, wobei vor dem Wasserzusatz der Schwefelkohlenstoff abdestillirt wurde, zeigten, dass gerade der letzterwähnte Umstand recht wesentlich ist, zumal neben der Verharzung der Ketone noch eine theilweise Zersetzung eintritt. Reine Ketone, mit Chloraluminium gemischt und mit Wasser versetzt, liefern neben Harzen mehr oder weniger Kohlenwasserstoff und Säure, indem beispielsweise nach folgender Gleichung Umsetzung stattfindet:



Die Menge des Aluminiumchlorids lässt sich in manchen Fällen bis auf die Hälfte vom Gewichte des angewandten Säurechlorids ermässigen ohne Besinträchtigung der Ausbeute. Die zur Umsetzung nöthige Zeit wechselt von  $\frac{1}{2}$  bis zu 2 Tagen. Wenn die Reaction, wie es mitunter vorkommt, in der Kälte nicht selbst eintritt, so genügt eine geringe Erwärmung, um sie einzuleiten.

Ein Auskochen des Rohproduktes mit verdünnter Salzsäure ist nothwendig, um die Ketone frei von Thonerde zu erhalten; die ursprüngliche Reactionsmasse scheint nämlich die Ketone grösstentheils nicht im freien Zustande, sondern als Chloraluminiumverbindungen zu enthalten, welche allerdings sehr unbeständig sind, aber nur schwer sich vollkommen zersetzen; dazu kommt noch, dass ausgeschiedenes Thonerdehydrat mit der organischen Substanz sich zu einer emulsionsartigen Masse innig mischt, durch die Salzsäure jedoch leicht in Lösung gebracht wird. Unterwirft man ein Keton, ohne es vorher mit Salzsäure ausgekocht zu haben, der Destillation, so tritt unter Thonerdeabscheidung eine mehr oder minder beträchtliche Verkohlung ein, wodurch die Ausbeute verringert und die Reindarstellung erschwert wird. Manche Homologe des Benzophenons werden durch

heisse Salzsäure etwas angegriffen, weshalb man diese sehr verdünnt nehmen muss und das Kochen damit nicht allzu lange fortsetzen darf. Das nämliche gilt für die Natronlauge, welche man in vielen Fällen zweckmässig durch Soda-lösung ersetzt. Der Zusatz von Alkali dient zur vollständigen Entfernung der aus den Säurechloriden herrührenden organischen Säuren, was sich durch blosse Destillation mit Dampf nur sehr schwer erreichen lässt; bei der Darstellung symmetrischer Ketone mittelst Phosgen unterbleibt er selbstverständlich.

Was den Umfang der Brauchbarkeit dieser eben beschriebenen Darstellungsmethode anbelangt, so gibt sie sehr gute Resultate bei Benzol und seinen Homologen, weniger gute bei den complicirteren aromatischen Kohlenwasserstoffen, wo sie mitunter ganz im Stiche lässt. Im Kern halogenisirte Kohlenwasserstoffe reagiren schlecht, Nitrokörper gar nicht; im Molekül des Säurechlorids eingelagerte negative Atome oder Gruppen beeinträchtigen dagegen die Umsetzung gewöhnlich nicht.

#### Reduction der aromatischen Ketone zu secundären Alkoholen.

Die Verwendung von Natriumamalgam ist zur Ueberführung grösserer Mengen von Ketonen in die entsprechenden Alkohole unbequem und kostspielig; es wurde desshalb als Reductionsmittel nach dem Vorgange von Zagumenny<sup>1)</sup> Zinkstaub und Kali angewendet. Folgendes Verfahren hat sich bewährt: 1 Theil Keton wird in 10—20 Theilen Wein-geist gelöst und 5—10 Theile Zinkstaub nebst einigen Cubikcentimetern sehr concentrirter wässriger Kalilauge zugegeben. Man lässt es einige Tage an einem warmen Orte stehen unter zeitweiligem Umschütteln und Zusatz von ein paar Tropfen Kalilauge. Erwärmung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler beschleunigt zwar die Reduktion, ist aber unnöthig und insofern nachtheilig, als leicht Verunreinigung des Produktes durch braunes Harz eintritt. Um den Alko-

<sup>1)</sup> Zagumenny, Ann. Chem. Pharm. 184, 174.

hol rein zu gewinnen, giesst man die klare Lösung vom Zinkstaub ab, wäscht denselben noch mit etwas Weingeist aus und versetzt mit viel Wasser; das ausgefällte Carbinol wird destillirt oder umkrystallisirt. Da manche dieser Alkohole in Wasser merklich löslich sind, so erleidet man bei dem eben besprochenen Verfahren einen Verlust. Es lässt sich dies vermeiden, wenn man in die ursprüngliche Lösung Kohlensäure einleitet, wodurch der grösste Theil des Kalis und alles Zink als Carbonate ausgefällt werden, dann filtrirt und krystallisiren lässt oder destillirt. Man gewinnt 60% bis 80% der berechneten Menge an reinem Alkohol.

Die Condensation der secundären Alkohole mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu homologen Triphenylmethanen wurde ganz nach den von Hemilian<sup>1)</sup> veröffentlichten Angaben ausgeführt.

#### Darstellung der $\beta$ -Pinakoline.

Die Darstellung der  $\beta$ -Pinakoline geschah nach der von Thörner<sup>2)</sup> zur Gewinnung des  $\beta$ -Phenyltolylpinakolins gegebenen Vorschrift durch Kochen der Ketone mit Zink und alkoholischer Salzsäure während mehrerer Tage. Es bilden sich bei dieser Reduction ziemlich viele Nebenprodukte und da die  $\beta$ -Pinakoline nicht unzersetzt destillirbar sind, auch meistens nur geringe Krystallisationsfähigkeit besitzen, so ist es manchmal schwer, sie rein zu erhalten. Aus diesem Grunde stellt man Kohlenwasserstoffe der Triphenylmethangruppe fast ausnahmslos bequemer dar durch Condensation secundärer aromatischer Alkohole als durch Spaltung von  $\beta$ -Pinakolinen.

#### Synthese von Anthracenen durch Wasserabspaltung aus aromatischen Ketonen.

Unsre Kenntniss der Homologen des Anthracéns ist bis jetzt noch eine ziemlich lückenhafte; es rührt dies daher, dass dieselben im Steinkohlentheer anscheinend nur in

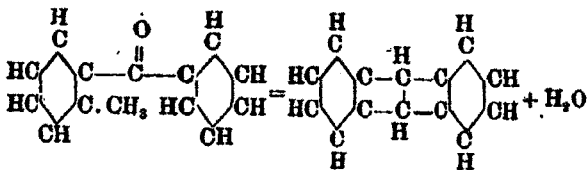
<sup>1)</sup> Hemilian, Ber. Berl. chem. Ges. 7, 1204.

<sup>2)</sup> Thörner, Ann. Chem. Pharm. 189, 110.

# 186 Elbs: Beiträge z. Kenntniss aromatischer Ketone.

geringen Mengen auftreten, zu ihrer Gewinnung auf synthetischem Wege aber in weiterem Umfange praktisch brauchbare Methoden fehlen. Das Verfahren von Liebermann und Tobias<sup>1)</sup> — Wasserentziehung aus homologen Hydroanthranolen — liefert ausschliesslich Anthracene mit einer Seitenkette in  $\gamma$ -Stellung. Eine Reihe anderer Bildungsweisen — durch Erhitzen in der Seitenkette halogenisirter Kohlenwasserstoffe unter Druck<sup>2)</sup>, durch Einwirkung von Halogenmethanen auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Chloraluminium<sup>3)</sup>, durch Wasserstoffabspaltung aus homologen Diphenylmethanen<sup>4)</sup> — eignen sich wenig als Darstellungsmethoden, weil sie nur in einzelnen Fällen ausführbar sind und gewöhnlich nur geringe Ausbeute liefern.

Aus diesem Grunde war es von Interesse, Versuche anzustellen, ob nicht eine von Behr und Dorp<sup>5)</sup> aufgefundene Reaction sich verallgemeinern lasse. Diese Forscher machten die für Aufklärung der Struktur des Anthracens wichtige Beobachtung, dass das *o*-Tolylphenylketon beim Erhitzen unter Wasserbildung in Anthracen übergehe nach folgender Gleichung:



Man konnte erwarten, dass eine derartige Condensation bei allen solchen Homologen des Benzophenons möglich sei, welche eine Methylgruppe in Orthostellung zur Carbonylgruppe enthalten. Traf diese Voraussetzung ein, so war

<sup>1)</sup> Liebermann u. Tobias, Ber. Berl. chem. Ges. 14, 795.

<sup>2)</sup> Dorp, Ann. Chem. Pharm. 169, 210.

<sup>3)</sup> Anschütz u. Romig, Ber. Berl. chem. Ges. 18, 664. Elbs u. Wittich, das. 18, 848.

<sup>4)</sup> Weiler, das. 7, 1185. Fischer, das. 7, 1195.

<sup>5)</sup> Behr u. Dorp, das. 7, 17.



damit ein Weg gegeben, um von leicht zu beschaffenden aromatischen Ketonen zu homologen Anthracenen zu gelangen, deren Struktur überdies kaum zweifelhaft war, da man von dem als Ausgangsmaterial dienenden Keton her die Stellung der Seitenketten kannte, und eine Umlagerung derselben bei der Wasserabspaltung durch einfache Erhitzung unwahrscheinlich schien.

Die bis jetzt angestellten, zum Theil schon kurz veröffentlichten Untersuchungen<sup>1)</sup> lassen noch keinen sichern Schluss darüber zu, innerhalb welcher Grenzen und unter welchen Umständen die besprochene Synthese homologer Anthracene allgemein ausführbar ist. Denn während die Condensation in einzelnen Fällen leicht vor sich geht, gelingt sie in andern nicht, ohne dass sich ein Grund dafür erkennen lässt. Bei solchen Ketonen, welche durch blosses Erhitzen keine Anthracenbildung zeigen, lässt sich dieselbe auch nicht herbeiführen durch Condensationsmittel. Ohne Erfolg wurden als solche versucht: concentrirte Schwefelsäure, saures schwefelsaures Kalium, Phosphorpentoxyd, Chlorzink.

Zur Ausführung der Condensation erhitzt man die Ketone in kleinen, langhalsigen Kolben 3—6 Tage lang bis eben zum Sieden. Dann wird die feste, schwarzbranne Masse mit siedendem Alkohol ausgezogen, wobei sich allmählich alles löst bis auf einen geringen verkohlten Rückstand; die Anthracene erhält man aus der alkoholischen Lösung gewöhnlich als hellbraune krystallinische Pulver oder Krusten, welche zur Reinigung aus Schwefelkohlenstoff oder Benzol umkrystallisirt werden; am schnellsten gewinnt man kleine Mengen reiner Substanz durch vorsichtige Sublimation der unreinen, aus Alkohol abgeschiedenen Krystalle. Das Rohprodukt zu sublimiren ist unvortheilhaft, weil der grösste Theil dabei verkohlt. Die ursprünglichen alkoholischen Mutterlaugen hinterlassen beim Eindunsten beträchtliche Mengen dicker brauner Oele, welche der Hauptsache nach

<sup>1)</sup> Elbs u. Larsen, Ber. Berl. chem. Ges. 17, 2848. Claus u. Elbs, das. 18, 1797.

## 188 M<sup>r</sup> Gowan: Ueber einige Abkömmlinge des

aus unveränderten Ketonen bestehen; man verarbeitet sie am besten ohne weitere Reinigung durch nochmaliges Erhitzen auf Anthracene.

Weitere Mittheilungen werden die speciellen Resultate der hauptsächlich in den angedeuteten Richtungen an einer Reihe von Homologen des Benzophenons ausgeführten Untersuchungen enthalten.

Freiburg, im Januar 1886.

## Ueber einige Abkömmlinge des Schwefelharnstoffes;

von

G. M<sup>r</sup> Gowan.

Im Anschluss an meine Arbeit „über Abkömmlinge der Methylsulfonsäure etc.“<sup>1)</sup> habe ich, angeregt durch eine Mittheilung des Hrn. O. Loew, Schwefelharnstoff auf Trichlormethylsulfochlorid einwirken lassen. Dadurch wurde ich zum Studium einiger Schwefelharnstoff-Verbindungen geführt.

Wird zu einer wässrigen Lösung von Schwefelharnstoff obiges Chlorid gefügt, so findet in der Kälte keine Reaction statt; in der Wärme aber löst sich dasselbe allmählich unter Abscheidung von Schwefel auf. Wenn dagegen eine kühle Lösung des Schwefelharnstoffs in 80—90 procent. Alkohol mit jenem Chlorid versetzt wird, so scheiden sich unter Wärmeentwicklung reichlich Nadeln aus, deren Menge durch Zusatz von Aether vermehrt wird.

Diese Verbindung ist identisch mit dem von Claus<sup>2)</sup>, durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelharnstoff erhaltenen Dischwefelharnstoffdichlorid:  $(\text{CSN}_2\text{H}_2)_2\text{Cl}_2$ . Aus Trichlormethylsulfochlorid stellt man dasselbe am besten durch allmähliches Zufügen von reinem Chlorid (1 Mol.) zu der

<sup>1)</sup> Dies Journ. [2] 80, 280ff.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 179, 189.

alkoholischen Lösung von Schwefelharnstoff (2 Mol.) dar. — Wenn die Reaction vollendet ist, giesst man ein gleiches Volumen Aether hinzu und filtrirt das Dischwefelharnstoffdichlorid ab<sup>1)</sup>, welches zuerst mit Aether-Alkohol, sodann mit Aether gewaschen und zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wird.

## Analyse dieser Verbindung:

a) 0,1590 Grm. gaben 88,8 Ccm. N bei 12° und 770 Mm. Druck = 24,75 % N.

b) 1. 0,2841 Grm., mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,1076 Grm. CO<sub>2</sub> = 10,33 % C und 0,0995 Grm. H<sub>2</sub>O = 3,89 % H. 2. 0,3280 Grm. gaben 0,1238 Grm. CO<sub>2</sub> = 10,29 % C und 0,1166 Grm. H<sub>2</sub>O = 3,95 % H.

c) 0,1857 Grm., mit reinem Kalk verbrannt, gaben 0,2371 Grm. AgCl = 31,59 % Cl.

	Berechnet für (CSN <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )Cl <sub>2</sub> :	Gefunden:	
		I.	II.
H	3,59	3,89	3,95
C	10,33	10,33	10,29
N	25,10	24,75	—
Cl	31,88	31,59	—
S	28,70	—	—

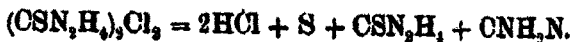
Unter ähnlichen Bedingungen erzeugen Methyl- und Dichlormethylsulfonchlorid, sowie Phosphoroxychlorid, dasselbe Produkt.

Wie schon Claus erwähnt, krystallisirt das Dischwefelharnstoffdichlorid in kleinen farblosen Nadeln, welche leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, gar nicht in Aether löslich sind. Aus langsam verdunstender alkoholischer Lösung scheidet sich dasselbe in charakteristischen (monoklinen?) Platten ab. Aus einer kalten wässrigen Lösung krystallisirt es in länglichen Platten, denen Nadeln beigemischt sind.

Das Dichlorid gab in wässriger Lösung eine aus länglichen Blättern bestehende Fällung, mit Platinchlorid dünne rechteckige Krystalle, die noch nicht untersucht wurden.

<sup>1)</sup> Das Filtrat enthält noch ein anderes Produkt, welches, in Gruppen feiner Nadeln krystallisirend, wahrscheinlich die Zusammensetzung: (CSN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(CCl<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, hat. Auf dasselbe will ich später zurückkommen.

Eine schon von Claus erklärte Reaction des Dichlorids besteht darin, dass es durch Erwärmen seiner wässrigen oder alkoholischen Lösung mit einem Alkali Zersetzung erfährt nach der Gleichung:



Claus konnte das Cyanamid nicht frei von Schwefelharstoff erhalten; jedoch hat kürzlich Verneuil<sup>1)</sup> die analoge Reaction für das Diselenharstoff-Dichlorid beobachtet, so dass jene Zersetzungsweise genügend bestätigt ist.

Dischwefelharstoffdichlorid lässt sich nicht aus heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisiren, ohne Schwefel abzuscheiden. Die mit Salzsäure stark angesäuerte wässrige Lösung darf dagegen erhitzt werden; beim Erkalten scheidet sich daraus das Dichlorid in grossen dünnen Blättern aus (nie absolut frei von Schwefel).

#### Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf das Dichlorid.

Durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure zu einer mässig concentrirten wässrigen Lösung des Dichlorids scheiden sich höchst charakteristische Krystalle aus; im Filtrate ist freie Salzsäure enthalten. Die Fällung löst sich kaum in verdünnter Salpetersäure, leichter, doch nur wenig in Wasser, gar nicht in absolutem Alkohol oder Aether. Man gewinnt diese Verbindung leicht rein durch successives Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether und durch Trocknen im Vacuum.<sup>2)</sup>

#### Analyse:

a) 1. 0,8738 Grm. Substanz gaben 0,1228 Grm.  $\text{CO}_2 = 8,85\%$  C und 0,1064 Grm.  $\text{H}_2\text{O} = 8,12\%$  H. 2. 0,4097 Grm. Substanz gaben 0,1232 Grm.  $\text{CO}_2 = 8,20\%$  C. und 0,1138 Grm.  $\text{H}_2\text{O} = 3,09\%$  H.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 100, 1396.

<sup>2)</sup> Dieselbe Verbindung findet sich in der Mutterlauge der Darstellung von Schwefelharstoffnitrat:  $(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2\text{HNO}_2$  durch Zufügen concentrirter Salpetersäure zu wässriger Schwefelharstofflösung, wobei rothe Dämpfe sich nicht entwickeln.

b) 1. 0,1498 Grm. gaben 87,8 Ccm. N bei 12° und 771 Mm. Druck = 30,27 % N. 2. 0,1510 Grm. gaben 88,2 Ccm. N bei 11° und 766 Mm. Druck = 30,41 % N.

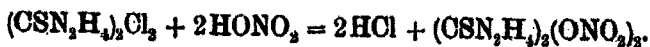
Berechnet für	Gefunden:	
(CSN <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :	I.	II.
C 8,70 %	8,85	8,20
H 2,90 %	3,12	3,09
N 30,44 %	30,27	30,41

Schwefelharnstoffnitrat: CSN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.HNO<sub>3</sub> enthält 3,61 % H.

Eine Verbindung CSN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> enthält 2,19 % H.

Eine Verbindung CSN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> enthält 2,48 % H.

Diese eigenthümliche Verbindung ist demnach Dischwefelharnstoff-Dinitrat: (CSN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ein weiterer Beweis ihrer Zusammensetzung ist dadurch gegeben, dass das Filtrat vom Dichlorid und verdünnter Salpetersäure viel freie Salzsäure, aber keine Spur Chlor enthält. Durch folgende Gleichung wird ihre Entstehung aus dem Dichlorid erläutert:



Das Dinitrat ist ziemlich beständig und zeigt sich auch dadurch verschieden von dem Schwefelharnstoffnitrat Reynold's<sup>1)</sup>; es scheint eine Temperatur von 60° zu vertragen, ohne wesentlich zersetzt zu werden, zerfällt aber allmählich bei Steigerung der Temperatur. Gerade wie das Dichlorid, scheidet das Dinitrat beim Erhitzen seiner Lösung, resp. nach Zusatz von Alkali Schwefel ab.

Eine Lösung von Kalisalpeter fällt ebenfalls augenblicklich eine kalte wässrige Lösung von Dischwefelharnstoffdichlorid; die Krystalle sind in diesem Falle anders gestaltet: lange, gut ausgebildete Prismen. Die mittelst Salpetersäure erhaltenen sind mehr zusammengehäuft.

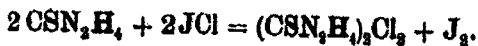
### Einwirkung der Jodchloride auf Schwefelharnstoff.

Wenn Einfach- oder Dreifach-Chlorjod einer alkoholischen Lösung von Schwefelharnstoff zugefügt werden, dann

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 150, 281.

192 McGowan: Ueb. einige Abkömml. d. Schwefelharnstoffs.

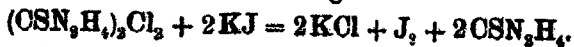
entsteht Dischwefelharnstoff-Dichlorid, unter Abscheidung von Jod:



Bei Anwendung einer concentrirten Lösung oder gepulverten Schwefelharnstoffs ist die Reaction sehr heftig; in wässriger Lösung scheidet sich das Jod langsamer aus.

**Einwirkung von Jodkalium auf Dischwefelharnstoffdichlorid.**

Werden äquivalente Mengen der beiden fein gepulverten Verbindungen mit Alkohol zusammengeschüttelt, so erfolgt eine Reaction nach der Gleichung:



In wässriger Lösung geht die Ausscheidung von Jod langsamer vor sich.

Das gesuchte Dischwefelharnstoff-Dijodid lässt sich dennoch durch Zusammenreiben der beiden obigen Verbindungen mit der genügenden Menge Alkohol darstellen; am besten nimmt man nur kleine Portionen. Das abgeschiedene Jod wurde durch Waschen mit kaltem Benzol entfernt. Von der mit Filtrirpapier abgepressten Substanz, welche in langen farblosen Prismen krystallisirt, gaben:

0,8528 Grm. 39,8 Ccm. N bei 12° und 768 Mm. Druck = 13,54%.  
Das Dijodid enthält 13,79 %.

Einmal dargestellt, ist dasselbe einigermassen beständig. Erwärmt man es, so findet unter Schmelzen Abgabe von Jod statt. Wasser, sowie Alkohol und Aether lösen das Dijodid, wobei ebenfalls Jod abgeschieden wird; dadurch erklärt es sich, dass jenes in Lösung nicht entsteht. Durch Erwärmen der wässrigen Lösung oder nach Zusatz eines Alkalis wird Schwefel frei. Die Ausscheidung von Schwefel ist für die Diderivate des Schwefelharnstoffs (Dichlorid, Dibromid, Dimitrat etc.) charakteristisch.

Verdünnte Salzsäure zersetzt das Dijodid in der Kälte nicht, da es darin fast unlöslich ist; aber nach Erwärmen scheidet sich reichlich Jod aus, während Schwefel nicht frei wird. Dies beweist, dass das Dijodid sich leichter in

Jod und Schwefelharnstoff, als in Jodwasserstoff, Schwefel, Schwefelharnstoff und Cyanamid spaltet.

Setzt man zu einer Probe des Dijodids einen Tropfen Alkohol und sofort etwas verdünnte Salpetersäure, so entsteht augenblicklich ein Niederschlag des Dinitrats.

Was die Einwirkung von Cyaniden auf Dischwefelharnstoff-Dichlorid anlangt, so scheint die Gewinnung eines analogen Dicyanids auf diesem Wege unmöglich, da dasselbe sich gleich nach der Bildung zersetzt.

Bangor, University College, December 1885.

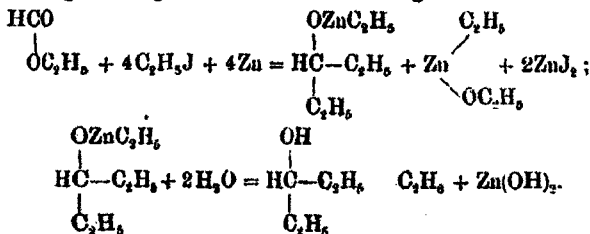
## Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

### 24. Ueber die Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Butyron. Synthese des Aethyldipropylcarbinols;

von

#### A. Tschebotareff und Alexander Saytzeff.

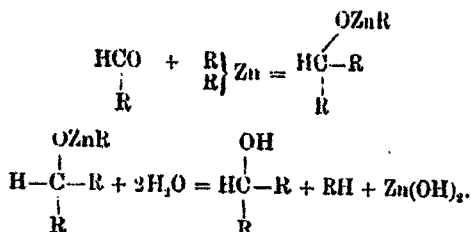
Durch die Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Ameisensäureäthyläther gelang es, wie bekannt, Einem von uns in Gemeinschaft mit G. Wagner<sup>1)</sup> synthetisch Diäthylcarbinol darzustellen, zufolge der in nachstehenden Gleichungen ausgedrückten Umwandlungen:



Wenn man den Mechanismus dieser Reaction und ausserdem den Umstand berücksichtigt, dass in der Zusammen-

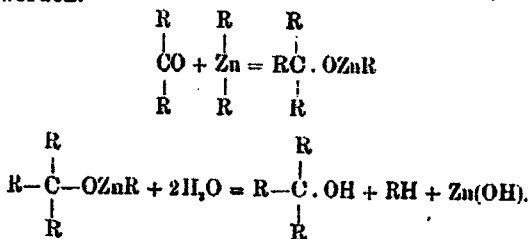
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 175, 351.

setzung des Ameisensäureäthers der den Aldehyden eigenthümliche Complex COH enthalten ist, so konnte man erwarten, dass auch die Aldehyde gleich dem Ameisensäureäther mit Zinkalkylon sich vereinigen und metallorganische Sauerstoffverbindungen bilden werden, welche bei der Zersetzung durch Wasser secundäre Alkohole geben werden, wie dies aus folgenden Gleichungen ersichtlich:



Diese Annahme wurde vollständig durch die bekannten Untersuchungen von G. Wagner<sup>1)</sup> über die Synthese der secundären Alkohole aus den Aldehyden bestätigt.

Nach den erwähnten Arbeiten konnte man naturgemäss erwarten, dass auch die Ketone, die bei vielen Umwandlungen sich den Aldehyden gleich verhalten und ähnlich den letzteren zusammengesetzt sind, mit Zinkalkylon auch analog zusammengesetzte metallorganische Sauerstoffverbindungen bilden, und nach dem Zersetzen mit Wasser tertiäre Alkohole geben werden.



Obwohl diese unsere Vermuthung eine Bestätigung gefunden hat in dem Verhalten von Jodallyl und Zink zu

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 14, 2556. — Dissertation in russischer Sprache: „Synthese der secundären Alkohole und ihre Oxydation“ von G. Wagner, Petersburg 1885.



den Ketonen, wobei ungesättigte tertiäre Alkohole erhalten wurden, wie z. B. nach den Untersuchungen des Einen von uns und M. Saytzeff<sup>1)</sup> das Aceton mit den erwähnten Reagentien Allyldimethylcarbinol giebt, so finden sich dennoch, was das Verhalten der Ketone zu den Zinkalkylen anbelangt, welche die Radicale einatomiger gesättigter Alkohole enthalten, in der Literatur Angaben, welche der geghegten Vermuthung widersprechen. Die Untersuchungen von F. Beilstein und Rieth<sup>2)</sup> über Aceton, die durch die Arbeiten von A. Butlerow<sup>3)</sup> und D. Pawlow<sup>4)</sup> bestätigt sind, und ausserdem die Untersuchungen von Pawlow<sup>5)</sup> über Methyläthylketon, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon haben gezeigt, dass die Ketone den Zinkalkylen Wasser abgeben und Condensationsprodukte liefern.

Betrachtet man die Constitution der untersuchten Ketone, so kann man zur Vermuthung kommen, dass die eben erwähnte Abweichung in dem Verhalten der Ketone zu den Zinkalkylen davon abhängt, dass alle bis jetzt untersuchten Ketone in ihrer Zusammensetzung neben Carbonyl das Radical Methyl enthalten und folglich eine solche Constitution besitzen, welche ihnen im Allgemeinen die Fähigkeit giebt, bei der Einwirkung von wasserentziehenden Stoffen Wasser zu verlieren und Condensationsprodukte zu liefern. Die ausgesprochene Voraussetzung liess es wünschenswerth erscheinen, die Untersuchung in der angezeigten Richtung mit Ketonen, welche kein Methyl in Zusammenhang mit Carbonyl enthalten, vorzunehmen.

Der erste Versuch in dieser Richtung betraf die Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Butyron. Zur Reaction wurden auf 1 Mol. Butyron 2 Mol. Jodäthyl und zwar auf 100 Grm. der ersteren 274 Grm. des letzteren, und so viel Zink angewandt, dass es die Flüssigkeit nur eben überragt. — Das Gemisch dieser Körper wurde in einen mit einem

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 155, 151.

<sup>2)</sup> Das. 126, 245.

<sup>3)</sup> Zeitschr. Chem. 1864, 8, 385.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 189, 130 u. 193.

<sup>5)</sup> Das. 188, 136.

Rückflusskühler versehenen Kolben gebracht. Beim ruhigen Stehenlassen des Kolbens bei gewöhnlicher Temperatur trat die Reaction bereits nach einigen Tagen ein, und wurde letztere angezeigt durch das bedeutende Verdicken der Flüssigkeit, wie durch Veränderung im Geruch der Mischung, welche vor der Reaction den angenehmen charakteristischen Geruch des Butyrons besass. Die Mischung wurde länger als eine Woche aufbewahrt, und in den letzten Tagen, als dieselbe sehr zähflüssig geworden, wurde der Inhalt des Kolbens mittelst eines Holzspans umgerührt und zuletzt auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Um das Produkt durch Wasser zu zersetzen, wurde dasselbe in kleinen Portionen in einen mit Wasser und Eis angefüllten geräumigen Kolben eingetragen. Jede Portion des Produktes, die in Wasser eingetragen war, zersetzte sich recht energisch, wobei sich ziemlich beträchtliche Mengen von Gas entwickelten. Nachdem das ganze Produkt durch Wasser zersetzt war, wurden um Zinkoxyd zu lösen, Schwefelsäure hinzugesetzt, und sodann die Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Das im Destillat übergehende Oel wurde von Wasser getrennt, über geschmolzener Pottasche getrocknet und einer fractionirten Destillation mit dem Dephlegmator unterworfen. Bei der Rectification dieses Oels, welches bei der Reaction in der Quantität von 130 Grm. erhalten wurde, theilte sich die Flüssigkeit in folgende Fractionen: a) bis  $155^{\circ}$  = 65 Grm., b)  $155^{\circ}$  —  $165^{\circ}$  = 11 Grm., c)  $165^{\circ}$  —  $170^{\circ}$  = 6 Grm. und d)  $170^{\circ}$  —  $180^{\circ}$  = 35 Grm. Wenn man die letzte Fraction als Alkohol von hinreichender Reinheit betrachtet, so wird ersichtlich, dass die Ausbeute derselben unter angezeigten Bedingungen ca. 27% der berechneten Menge beträgt.

In Berücksichtigung dessen, dass die Fraction mit der Siedetemperatur bis  $155^{\circ}$  sehr ergiebig war und sie hauptsächlich aus unverändertem Butyron bestand, wurde bei dem zweiten Versuche, in der Hoffnung, noch bessere Ausbeute an Alkohol zu erzielen, anstatt 2 Mol. des Jodäthyl, 3 Mol. desselben, nämlich auf 70 Grm. Butyron 297 Grm. Jodäthyl, genommen. Was die Ausführung der Reaction, sowie die

Abscheidung des Produktes betrifft, so wurde ganz in derselben Weise wie bei dem ersten Versuch verfahren. Dieses Mal wurden ca. 105 Grm. über geschmolzener Pottasche entwässerten Oeles erhalten, welches bei der fractionirten Destillation mit dem Dephlegmator sich in folgende Fractionen theilte: a) bis 155°=32 Grm., b) 155°—165°=11 Grm., c) 165°—170°=14 Grm. und d) 170°—180°=36 Grm. Wenn man nun diese letzte Fraction als Alkohol betrachtet, so ist ersichtlich, dass in gegebenem Falle von demselben 40% der berechneten Menge erhalten wurden. Aus der Fraction mit dem Siedepunkt 170°—180° wurden anfangs durch wiederholtes Rectificiren zwei Fractionen erhalten: a) mit dem Siedepunkte 174°—176° und b) mit dem Siedepunkte 176°—178°. Die Analysen dieser beiden Fractionen gaben folgende Resultate:

1. 0,1025 Grm. der Substanz mit dem Siedepunkte 174°—176° gaben 0,2775 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1295 Grm. H<sub>2</sub>O.
2. 0,1725 Grm. der Substanz mit dem Siedepunkte 174°—176° gaben 0,4655 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,2180 Grm. H<sub>2</sub>O.
3. 0,1755 Grm. der Substanz mit dem Siedepunkte 176°—178° gaben 0,4750 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,2175 Grm. H<sub>2</sub>O.
4. 0,1950 Grm. der Substanz mit dem Siedepunkte 176°—178° gaben 0,5270 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,2450 Grm. H<sub>2</sub>O.
5. 0,1480 Grm. der Substanz mit dem Siedepunkte 176°—178° gaben 0,3995 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1860 Grm. H<sub>2</sub>O.

In Procenten :

		Gefunden:					Berechnet für:	
		1.	2.	3.	4.	5.	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> } C. OH	
C	73,88	73,59	73,81	73,71	73,62	75,00		
H	14,03	14,04	13,77	13,96	13,96	13,81		

Da die gewonnenen Resultate auf nicht vollkommene Reinheit der Substanz schliessen liessen, so wurde eine erneute Fractionirung unternommen, wobei die bei 176°—177° siedende Portion für sich aufgefangen wurde. (Das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis 10°; die Temperatur am Destillirgefässe war 42°; das Barometer stand 770,7 Mm. bei 0°). Die Analyse dieser Fraction lieferte folgende Resultate:

# 198 Tschebotareff u. Saytzeff: Ueber die Einwirk.

1. 0,2065 Grm. der Substanz gaben 0,5630 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,2566 Grm. H<sub>2</sub>O.

2. 0,2260 Grm. der Substanz gaben 0,6165 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,2925 Grm. H<sub>2</sub>O.

In Procenten:		Berechnet für:
Gefunden:		
		C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>
		C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>
		C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>
		C. OH
		75,00
		13,81
	1.	2.
C	74,35	74,39
H	13,60	13,88

Die Dampfdichtebestimmung des Alkohols wurde in Anilindampf nach der Methode von Hofmann ausgeführt und lieferte folgendes Resultat:

Gewicht des Alkohols . . . . .	0,0335	Grm.
Volumen des Dampfes bei 184° . . . . .	34	Ccm.
Barometerstand bei 0° . . . . .	765,8	Mm.
Höhe der Quecksilbersäule bei 184° . . . . .	429	"
" " " " 20° . . . . .	143	"
Spannkraft der Quecksilberdämpfe bei 184° . . . . .	12,54	"

Daraus berechnet sich:

	Versuch:	Theorie:
Dampfdichte auf Luft bezogen . . . . .	4,97	4,98
" " Wasserstoff bezogen 143,53		144

Das Aethylpropylcarbinol ist eine durchsichtige, ziemlich bewegliche Flüssigkeit von schwachem, etwas an Allyldipropylcarbinol und an höhere gesättigte Alkohole erinnerndem Geruch. Sein Siedepunkt liegt bei 179,5° (corrig.) Mit Alkohol und Aether mischt es sich in jedem Verhältnisse, in Wasser ist es beinahe unlöslich. Die Bestimmung des specifischen Gewichts mit dem Sprengel'schen Pyknometer ergab folgende Zahlen:

Gewicht des Wassers bei 0° . . . . .	3,0345	Grm.
" " " " 20° . . . . .	3,0500	"
" " " " 30° . . . . .	3,0455	"
" " " " 35° . . . . .	3,0429	"
" " Alkohols " 20° . . . . .	2,5465	"
" " " " 30° . . . . .	2,5225	"
" " " " 35° . . . . .	2,5105	"

Spec. Gew. des Alkohols bei 20° auf Wasser bei 0° bezogen	0,88868
" " " " " 20° " " " 20° "	0,88492
" " " " " 20° " " " 4° berechn.	0,88367
" " " " " 30° " " " 0° bezogen	0,82538
" " " " " 30° " " " 30° "	0,82827
" " " " " 35° " " " 0° "	0,82190
" " " " " 35° " " " 35° "	0,82503

Essigsäures Aethyldipropylcarbinol. Um einen Beweis für die alkoholische Natur der erhaltenen Substanz zu liefern, wurde die Darstellung seines Essigäthers unternommen. Hierzu wurde der Alkohol mit Essigsäureanhydrid, von welchem etwas mehr, als die Theorie verlangt, angewandt war, in einer zugeschmolzenen Röhre auf 140° erhitzt. Nach 12 stündigem Erwärmen wurde der entstandene Aether von dem Ueberschuss des Essigsäureanhydrids durch Waschen mit Wasser und Sodälösung befreit, über geschmolzener Pottasche getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Der grösste Theil des Produktes ging zwischen 188°—192° über. (Das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis 10° eingesenkt; die Temperatur an Destillirgefässe war 39°; der Barometerstand bei 0° 768,7 Mm.) Die Analyse dieser Fraction ergab folgende Resultate:

0,1780 Grm. der Substanz gaben 0,4495 Grm. CO<sub>2</sub> u. 0,1910 Grm. H<sub>2</sub>O.

In Procenten:

Gefunden:

C 70,86  
H 12,26

Berechnet für  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_6 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \right\} \text{C} \cdot \text{OCOCH}_3$   
70,96  
11,38

Der Essigäther stellt eine farblose Flüssigkeit von schwachem, charakteristischem Geruch dar, welcher etwas an den Geruch des Alkohols selbst und an den Geruch der Essigäther im Allgemeinen erinnert. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes mit einem gewöhnlichen Pyknometer lieferte folgende Resultate:

Gewicht des Wassers bei 0°	1,0095	Grm.
" " " " 20°	0,9980	"
" des Essigäthers " 0°	0,8800	"
" " " " 20°	0,8680	"

# 200 Tschébotareff u. Saytzeff: Ueber die Einwirk.

Spec. Gew. des Essigäthers bei 0° auf Wasser bei 0° bezogen	0,8795
" " " " " 20° " " " 0° "	0,8675
" " " " " 20° " " " 20° "	0,8697
" " " " " 20° " " " 4° berechn.	0,86885

Oxydation des Aethyldipropylcarbinols. Die zur Reaction angewandte Menge von  $\text{Cr}_2\text{K}_2\text{O}_7$  wurde so berechnet, dass auf 1 Mol. Alkohol 6 Atome Sauerstoff kamen, und zwar wurden auf je 8 Grm. Alkohol 33 Grm.  $\text{Cr}_2\text{K}_2\text{O}_7$ , 47 Grm.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 188 Grm. Wasser genommen. Die wässrige Lösung des  $\text{Cr}_2\text{K}_2\text{O}_7$  wurde mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gemischt, und zu dieser Mischung Alkohol zugegeben. Da die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam vor sich ging, so wurde das Gemisch auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis dasselbe sich grün färbte, wozu ungefähr 12 bis 15 Stunden genühten. Während des Erwärmens bemerkte man die Entwicklung von  $\text{CO}_2$ . Die Produkte der Reaction wurden mit Wasser verdünnt und der Destillation unterworfen. Diese Operation wurde so lange wiederholt bis die Tropfen des Destillats auf Lackmuspapier keine saure Reaction mehr zeigten. Aus dem Destillat wurden beinahe 2 Grm. Oel abgeschieden, welches, nachdem es getrocknet war, beim Fractioniren ca. 1 Grm. der Substanz mit dem Siedepunkte  $142^\circ$ — $148^\circ$  lieferte. Die Analyse dieser Fraction gab nachstehende Resultate:

1. 0,1170 Grm. der Substanz gaben 0,3390 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1480 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .
2. 0,1395 Grm. der Substanz gaben 0,4690 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1750 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

In Procenten:

Gefunden:		Berechnet für:	
		$\text{C}_2\text{H}_7$	$\text{C}_2\text{H}_7$
		} $\text{CO}$	$\text{C}_2\text{H}_7$
C	79,02    79,06	73,68	85,71
H	14,05    13,04	12,28	14,29

Berücksichtigt man nun die oben angeführten Gegenüberstellung der Resultate der Analyse mit den berechneten Zahlen, wie auch die Siedetemperatur des analysirten Oels, so scheint uns die Schlussfolgerung erlaubt zu sein, dass das bei der Oxydation erhaltene ölige Produkt mit der Siede-

temperatur 142°—148° ein Gemisch von Butyron mit Nonylen darstellt.

Das wässrige saure Destillat, welches bei der Rectification der Oxydationsprodukte von Aethylpropylcarbinol erhalten war, wurde mit Soda gesättigt, auf ein kleines Volumen abgedampft, nachher mit Schwefelsäure zersetzt und wieder abdestillirt. Das ganze Destillat wurde in zwei gleiche Theile getheilt, der eine von ihnen mit Soda neutralisirt, wieder mit dem andern vereinigt und der Destillation beinahe bis zur Trockene unterworfen. Die im Destillat erhaltene Säure wurde in ein Silbersalz verwandelt. Das im Rückstand erhaltene Natriumsalz wurde mit Schwefelsäure zersetzt, die frei gewordene organische Säure überdestillirt und gleichfalls in ein Silbersalz verwandelt. Bevor die Silbersalze analysirt wurden, trockneten wir sie über Schwefelsäure.

Das Silbersalz aus dem Rückstande.

Erste Ausscheidung:

1.	0,5385	Grm. des Salzes	gaben	0,3215	Grm. Silber
2.	0,7570	" " "	" "	0,4515	" "
3.	0,3826	" " "	" "	0,1897	" "
4.	0,3800	" " "	" "	0,1685	" "

Zweite Ausscheidung:

5.	0,9695	Grm. des Salzes	gaben	0,6090	Grm. Silber
6.	0,2975	" " "	" "	0,1810	" "

Dritte Ausscheidung:

7.	0,2640	Grm. des Salzes	gaben	0,1675	Grm. Silber
8.	0,1160	" " "	" "	0,0790	" "

In Procenten:

	Gefunden:				Berechnet für:					
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	$C_9H_{17}AgO_2$	$C_9H_{15}O_2Ag$
Ag	59,70	59,64	60,00	60,17	62,81	62,95	63,45	62,93	59,67	64,67

Das Silbersalz aus dem Destillat.

Erste Ausscheidung:

1.	0,8585	Grm. des Salzes	gaben	0,4965	Grm. Silber
2.	0,5406	" " "	" "	0,3075	" "
3.	0,5950	" " "	" "	0,3050	" "

Zweite Ausscheidung:

4.	0,1120	Grm. des Salzes	gaben	0,0665	Grm. Silber
5.	0,4115	" " "	" "	0,2400	" "

Dritte Ausscheidung:

6. 0,2455 Grm. des Salzes gaben 0,1480 Grm. Silber

7. 0,1405 " " " " 0,0845 " "

In Procenten:

Gefunden:							Berechnet für:	
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	$C_7H_{13}O_2Ag$	$C_7H_{13}O_2Ag$
Ag 57,60	56,89	57,01	59,37	58,92	60,28	60,14	55,98	59,67

Diese Resultate weisen darauf hin, dass bei der Oxydation des Aethyldipropylcarbinols  $CO_2$ , Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure entstehen.

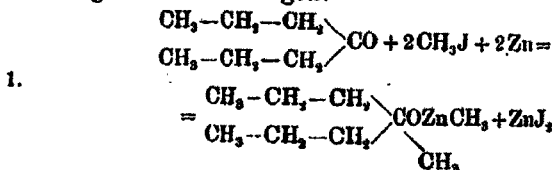
Auf Grund dieser Thatsache sind wir geneigt anzunehmen, dass die Oxydation des Aethyldipropylcarbinols in zwei Richtungen stattfindet. Das Kohlenstoffatom, welches die Radicale im Molekül des Alkohols zusammenhält, bleibt bei der Oxydation in einer Anzahl Moleküle des Alkohols mit dem am wenigsten zusammengesetzten Radical: Aethyl verbunden und bildet auf diese Weise Propionsäure. In den übrigen Molekülen des Alkohols bleibt das erwähnte Kohlenstoffatom mit dem am meisten zusammengesetzten Radical Propyl vereinigt, so dass Oxydation zu Essig-, Propion- und Buttersäure erfolgt.

## 25. Ueber die Einwirkung von Jodmethyl und Zink auf Butyron. Synthese des Methylidipropylcarbinols;

von

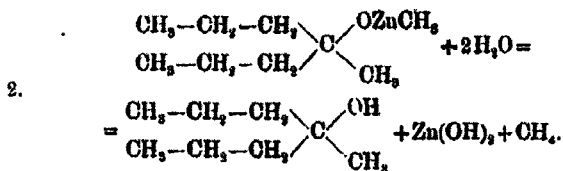
A. Gortaloff und Alexander Saytzeff.

Nachdem es dem Einen von uns gelungen war, die Bedingungen zu finden<sup>1)</sup>, bei welchen die Ketone als Material zur Darstellung gesättigter einatomiger tertiärer Alkohole dienen können, unternahmen wir die Untersuchung der Reaction von Jodmethyl und Zink auf Butyron in der Absicht, bei dieser Reaction Methylidipropylcarbinol zu gewinnen, nach folgenden Gleichungen:



<sup>1)</sup> Siehe die voraufgehende Arbeit von A. Tschebotareff und A. Saytzeff.





Zur Reaction wurden auf 1 Mol. Butyron 3 Mol. Jodmethyl genommen (und nicht 2 Mol., wie nach der Theorie erforderlich, da bemerkt wurde, dass bei Ueberschuss von Jodmethyl eine grössere Ausbeute an dem Alkohol erhalten wird) und so viel Zink, dass es die Flüssigkeit nur überragte. — Das fein gekörnte, frisch geglühte Zink wurde in einen, mit einem Rückflusskühler versehenen Kolben gebracht und das Gemisch von Butyron und Jodmethyl mit einem Male hinzugegossen. Der Kolben wurde in kaltes Wasser eingesenkt und in dieser Lage im Zimmer mehrere Tage stehen gelassen. Die Reaction begann nach einiger Zeit bereits von selbst, und der grösste Theil des Gemisches wurde schon am fünften Tage krystallinisch. An diesem Tage wurde der Kolben auf dem Wasserbade gelinde erwärmt und am folgenden das Produkt durch Wasser zersetzt. Zu diesem Zwecke wurde der Kolbeninhalt mittelst eines Holzspans umgerührt und in kleinen Portionen in einen mit Wasser angefüllten und durch darin schwimmende Eisstücke abgekühlten geräumigen Kolben eingetragen. Die Zersetzung ging ziemlich energisch unter Entwicklung von Gas von statten. Nachdem das ganze Produkt in Wasser eingetragen worden war, wurde die Flüssigkeit im Sandbade überdestillirt. Das zugleich mit Wasser überdestillirte Oel wurde getrennt und über geschmolzener Pottasche getrocknet. Aus 70 Grm. Butyron und 262 Grm. Jodäthyl wurden 80 Grm. eines solchen Oels erhalten. — Durch wiederholtes Fractioniren dieses Oels wurden 23 Grm. des Alkohols mit dem Siedepunkte  $158^\circ$ — $162^\circ$  erhalten, was ca. 80 % der berechneten Ausbeute beträgt. Die über  $162^\circ$  siedenden Fractionen waren nur äusserst geringe Mengen, in den niedrigeren Fractionen befanden sich Butyron und ein Gemisch desselben mit Alkohol. Für die Analyse wurde aus oben bezeichneter

## 204 Gortaloff u. Saytzeff: Ueber die Einwirkung

Portion des Alkohols ein Theil von dem Siedepunkte 159,5° bis 160,5° isolirt. (Das Quecksilber des Thermometers wurde hierbei in die Dämpfe bis zu 65° gesenkt, die Temperatur am Destillirgefässe betrug 34°, der Atmosphärendruck 771,3 Mm. bei 0°). — Die Analyse dieser letzteren Fraction gab Resultate, welche keinen Zweifel darüber lassen, dass die erhaltene Substanz wirklich Methylpropylcarbinol vorstellt.

1. 0,2280 Grm. der Substanz gaben 0,6150 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,2756 Grm. H<sub>2</sub>O.

2. 0,1295 Grm. der Substanz gaben 0,3505 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1590 Grm. H<sub>2</sub>O.

3. 0,1490 Grm. der Substanz gaben 0,4040 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1850 Grm. H<sub>2</sub>O.

In Procenten:

Gefunden:

Berechnet für:

	1.	2.	3.	$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right\} \text{C. OH}$
C	73,56	73,81	73,94	73,64
H	13,43	13,64	13,80	13,35

Das Methylpropylcarbinol ist eine ziemlich bewegliche, farblose Flüssigkeit von angenehmen, etwas an höhere gesättigte primäre Alkohole erinnernden Geruch. Sein Siedepunkt liegt bei 161,5° (corrig.) Es löst sich leicht in Alkohol und Aether auf, in Wasser aber fast gar nicht. Die Bestimmung des specifischen Gewichts mit dem Sprengel'schem Pyknometer ergab folgende Zahlen:

Gewicht des Wassers bei 0°	. . . . .	3,0545	Grm.
„ „ „ „ 20°	. . . . .	3,0500	„
„ „ „ „ 30°	. . . . .	3,0455	„
„ „ „ „ 35°	. . . . .	3,0429	„
„ „ Alkohol „ 20°	. . . . .	2,5156	„
„ „ „ „ 30°	. . . . .	2,4996	„
„ „ „ „ 35°	. . . . .	2,4766	„
Spec. Gew. des Alkohols bei 20° auf Wasser bei 0° bezogen		0,82357	
„ „ „ „ 20°	„ „ „ 20°	„	0,82479
„ „ „ „ 20°	„ „ „ 4° berechn.	„	0,82357
„ „ „ „ 30°	„ „ „ 0° bezogen	„	0,81506
„ „ „ „ 30°	„ „ „ 30°	„	0,81746
„ „ „ „ 35°	„ „ „ 0°	„	0,81080
„ „ „ „ 35°	„ „ „ 35°	„	0,81389

Der Essigäther des Methylpropylcarbinols. Um einen Beweis für die alkoholische Natur der erhaltenen Verbindung zu liefern, wurde die Bereitung seines Essigäthers unternommen. Zur Darstellung dieses Aethers wurde der Alkohol mit einem Ueberschusse von Essigsäureanhydrid in einer zugeschmolzenen Röhre auf 120° 12 Stunden lang erhitzt. Nach dem Öffnen der Röhre wurde die darin befindliche Substanz in kaltes Wasser gegossen; das aufschwimmende Oel wurde getrennt, mit Sodalösung und Wasser gewaschen, über CaCl<sub>2</sub> getrocknet und fractionirt. Der grösste Theil des Produktes ging zwischen 174°—176° über. (Das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis 30° eingesenkt, die Temperatur am Destillirgefässe betrug 32°, der Barometerstand 759,3 Mm. bei 0°). Die Analyse dieser Portion ergab folgende Resultate:

1. 0,1785 Grm. der Substanz gaben 0,4585 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1985 Grm. H<sub>2</sub>O.

2. 0,1595 Grm. der Substanz gaben 0,4040 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1780 Grm. H<sub>2</sub>O.

		In Procenten:		
		Gefunden:		Berechnet für:
		1.	2.	{C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O)}
C	70,05	69,08		69,76
H	12,95	12,39		11,88

Der Essigäther des Methylpropylcarbinols ist eine farblose Flüssigkeit von dem schwachen, charakteristischen Geruch der Essigäther höherer Alkohole. Die Bestimmung des specifischen Gewichts, wegen Mangel an Material mit einem gewöhnlichen Pyknometer ausgeführt, ergab folgende Resultate:

Gewicht des Wassers bei 0°	. . . . .	1,0025 Grm.
" " " " 20°	. . . . .	0,9985 "
" " Essigäther " 0°	. . . . .	0,8760 "
" " " " 20°	. . . . .	0,8575 "
Spec. Gew. des Essigäther bei 0° auf Wasser bei 0°	. . . . .	0,8738
" " " " " 20° " " " 0°	. . . . .	0,8554
" " " " " 20° " " " 20°	. . . . .	0,8588
" " " " " 20° " " " 4°	. . . . .	0,8575

Die Oxydation des Methylpropylcarbinols wurde mit Chromsäuregemisch ausgeführt. Auf 10 Grm.

des Alkohols wurden 45 Grm.  $K_2Cr_2O_7$ , 65 Grm.  $H_2SO_4$  und 240 Grm.  $H_2O$  genommen. Dieses Gemisch wurde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, und dann auf dem Wasserbade mehrere Stunden lang erwärmt, bis das Gemisch sich grün färbte. Während des Erwärmens bemerkte man die Entwicklung von Kohlensäure. Das Oxydationsprodukt wurde nach Zusatz von Wasser der Destillation unterworfen, wobei man einige Mal Wasser hinzufügte, bis die Tropfen des Destillats nicht mehr sauer reagirten. Das bei der Destillation erhaltene Oel wurde der geringen Quantität wegen nicht genau untersucht, aber gemäss seinem Siedepunkte stellte es wahrscheinlich ein Gemisch des unveränderten Alkohols, kleiner Mengen von Butyron und vielleicht auch, gestützt auf das Verhalten des Triäthylcarbinols bei der Oxydation<sup>1)</sup>, von Kohlenwasserstoff  $C_6H_{16}$  dar. Das wässrige saure Destillat wurde mit Soda gesättigt, die Lösung der Natronsalze auf ein kleines Volumen abgedampft, wieder mit Schwefelsäure zersetzt und abdestillirt. Das ganze Destillat wurde in zwei gleiche Theile getheilt, der eine von ihnen mit Soda genau neutralisirt, wieder mit dem anderen vereinigt und der Destillation bis beinahe zur Trockne unterworfen. Das im Rückstande erhaltene Natronsalz wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die frei gewordene organische Säure abdestillirt und in das Silbersalz verwandelt. Die aus dem ersten Destillate gewonnene Säure wurde mit Soda gesättigt, die Lösung abgedampft, die Säure wieder mit Schwefelsäure frei gemacht, abdestillirt und gleichfalls in das Silbersalz verwandelt. Bei der Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Silbersalze wurden folgende Resultate erhalten:

Das Silbersalz aus dem Rückstande.

Erste Ausscheidung:

- |    |                              |                    |
|----|------------------------------|--------------------|
| 1. | 0,1596 Grm. des Salzes gaben | 0,0970 Grm. Silber |
| 2. | 0,1460 „ „ „                 | 0,0890 „ „         |

Zweite Ausscheidung:

- |    |                              |                    |
|----|------------------------------|--------------------|
| 3. | 0,1970 Grm. des Salzes gaben | 0,1235 Grm. Silber |
| 4. | 0,1415 „ „ „                 | 0,0890 „ „         |

<sup>1)</sup> Siehe die später folgende Arbeit von S. Barataeff und A. Saytzeff: „Synthese des Triäthylcarbinols“.

## Vincent: Ueber neue Rhodiumverbindungen. 207

In Procenten:				Berechnet für:		
Gefunden:				$C_2H_5O_2Ag$	$C_2H_7O_2Ag$	
1.	2.	3.	4.			
Ag	60,81	60,96	62,89	62,89	59,67	64,67

Das Silbersalz aus dem Destillate.

1.	0,1855 Grm. des Salzes gaben	0,1060 Grm. Silber
2.	0,2220 " " " "	0,1270 " "

In Procenten:		Berechnet für:		
Gefunden:		$C_2H_5O_2Ag$	$C_2H_7O_2Ag$	
1.	2.			
Ag	57,14	57,21	59,67	55,98

Die erhaltenen Resultate weisen darauf hin, dass bei der Oxydation des Methyldipropylcarbinols Essigsäure, Propionsäure und kleine Mengen von  $CO_2$  und Buttersäure entstehen.

Aus den bei der Oxydation des Methyldipropylcarbinols erhaltenen Resultaten ist weiter ersichtlich, dass das in diesem Alkohol die Radicale bindende Kohlenstoffatom bei der Oxydation nicht nur mit dem einfachst zusammengesetzten Radicale Methyl vereinigt bleibt und auf solche Weise Essig- und Propionsäure liefert, sondern auch, dass das erwähnte Kohlenstoffatom in einigen Molekülen des Alkohols mit dem mehr zusammengesetzten Radicale Propyl gebunden bleibt und Butter-, Propion- und Kohlensäure liefert. Berücksichtigt man jedoch die Quantität der bei der Oxydation entstandenen Buttersäure und  $CO_2$ , so muss man annehmen, dass bei der Oxydation des Methyldipropylcarbinols die Hauptreaction zur Bildung der Essig- und Propionsäure führt.

## Ueber neue Rhodiumverbindungen;

von

C. Vincent.<sup>1)</sup>

Das Rhodiumsesquichlorid bildet mit salzsaurem Methyl-, Dimethyl- und Trimethylamin die im Folgenden beschriebenen Verbindungen. Das Chlorid,  $Rh_2Cl_6$ , nach St. Cl. Deville

<sup>1)</sup> Auszug aus Compt. rend. 101, 322.

## 208 Vincent: Ueber neue Rhodiumverbindungen.

und Debray bereitet, wird in concentrirter wässriger Lösung mit einem Ueberschuss des betreffenden salzsauren Amins vermischt; während des Erkaltens, namentlich durch Abdunsten im Vacuum scheiden sich die Doppelverbindungen krystallinisch aus.

Salzsaures Methylamin-Rhodiumchlorid:

$\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \right) \text{NCl}$  krystallisirt in dünnen, radial angeordneten Prismen von dunkelgranatrother Farbe, enthält kein Wasser; es ist bei  $140^\circ$  noch unverändert.

Salzsaures Dimethylamin-Rhodiumchlorid:

$\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot \left[ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{H} \end{array} \right] \text{NCl}$  scheidet sich in derben, dunkelrothen orthorhombischen Prismen aus, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten (gleich der entsprechenden Chlorammonium-Verbindung).

Salzsaures Trimethylamin-Rhodiumchlorid:

$\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot \left[ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3 \\ \text{H} \end{array} \right] \text{NCl} + 9\text{H}_2\text{O}$  bildet granatrothe, in Wasser leicht lösliche Prismen, ist wenig beständig.

Alle drei Doppelverbindungen schmelzen zunächst in der Hitze, bräunen sich dann und zersetzen sich unter Schäumen: Zurück bleibt mit Kohle gemengtes Rhodium, welches durch starkes Glühen als Schwamm, jedoch partiell oxydirt, erhalten wird; im Wasserstoffstrom kurz erhitzt, ist dasselbe absolut rein.

---

## Ueber die Einwirkung von Paratoluidin auf Resorcin und Hydrochinon<sup>1)</sup>;

von

A. Hatschek und A. Zega.

Wie im hiesigen Universitäts-Laboratorium von Herrn A. Calm ausgeführte Versuche<sup>2)</sup> zeigen, geht das Resorcin und ebenso das Hydrochinon beim Erhitzen mit Anilin, am besten in Gegenwart wasserentziehender Substanzen, zuerst in ein Oxydiphenylamin und dann in ein diphenylirtes Phenylendiamin über.

Die Einwirkung der Homologen des Anilins auf obige Phenole ist noch nicht ermittelt worden und haben wir, auf Veranlassung von Herrn Prof. V. Merz, die Reaktionsverhältnisse dieser mit dem Paratoluidin untersucht.

### Resorcin und Paratoluidin.

I. m-Oxyphenyl-p-tolylamin:  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OH \\ N \\ \diagdown C_7H_7 \end{matrix}$

Resorcin wurde mit p-Toluidin und wasserfreiem Chlorcalcium im Verhältnisse von 1:2:2 Gewichtstheilen (nahezu 1:2:2 Mol.) während 8 Stunden auf 260° erhitzt. Das erkaltete Rohr enthielt ein rothbraunes bis schwarzes, sehr zähflüssiges Oel, darunter befand sich röthlichweisses, krystallinisches Chlorcalcium. Druck war nicht vorhanden. Nach längerem Stehen erstarrte das Oel zu einer gleichfarbigen, krystallinischen, von derben, körnigen Bildungen durchsetzten Masse, welche beim Erwärmen leichtflüssig wurde und sich von Chlorcalcium vollständig abgiessen liess. Diese Masse

<sup>1)</sup> Die vorliegende Untersuchung ist von Herrn Hatschek begonnen, aber in Folge von dessen Abhaltung durch Krankheit von Zega zu Ende geführt worden. — Eine getrennte Darstellung der von jedem dieser Herren erzielten Resultate lässt sich nicht wohl durchführen.

V. Merz.

<sup>2)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 16, 2786.

## 210 Hatschek u. Zega: Ueber die Einwirkung von

wurde ohne weiteres destillirt. Um 100° verflüchtigte sich etwas Wasser, gegen 200° folgte das noch unveränderte Toluidin, worauf das Thermometer rasch bis über 300° stieg, ohne dass mehr als wenige Tropfen übergingen. Hiernach scheint fast gar kein intactes Resorcin vorhanden gewesen zu sein.

Die ganz überwiegende Fraction, in der Hauptsache Oxyphenyltolylamin, destillirte von 330°—370° als ein Oel, welches im höchsten Theile der Abzugsröhre schwach gelblich gefärbt erschien, nach unten immer dunkler und in der Vorlage förmlich rothbraun wurde. (Dieser Farbenwechsel zeigt sich auch bei der Destillation in einer Wasserstoffatmosphäre und ist wohl auf Temperatureinflüsse zurückzuführen).

Bei 370° hinterblieb in kleiner Menge eine sehr hoch siedende Substanz, nach späteren Untersuchungen rohes Dip-tolyl-m-phenylendiamin.

Das von 330°—370° aufgefangene dunkle Oel haben wir von seinem Farbstoffe:

- a) durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf,
- b) durch wiederholte Destillation im Wasserstoffstrome befreit.

Beim ersten Verfahren sind folgende Vorsichtsmassregeln zu beobachten:

Der Kolben, aus dem das rohe Oxyamin destillirt wird, soll geräumig und mit langem Halse sammt hoch angebrachter Abzugsröhre versehen sein, um nämlich einerseits dem sonst leicht stattfindenden Ueberspritzen vorzubeugen und anderseits den Kolben bis an den Hals ins Oelbad versenken zu können. Letzteres wird zweckmässig nicht über 230°—250° erhitzt, weil andernfalls viel stärker gefärbte Base mit dem Wasserdampf übergeht. Die Kupferschlange für das Vorwärmen des Dampfes haben wir auf 300° erhitzt.

Wir erhielten ein milchartig trübes Destillat mit hellgelben Oeltröpfchen, welche vereinzelt schon im Kühlrohre, grösstentheils aber in der Vorlage zu einer compacten, gelblichen bis bräunlichen Masse erstarrten. Aus dem überstehenden Wasser, welches sich allmählich klärt, schiessen lebhaft glänzende, weisse Nadeln an (Schmelzpunkt 91°).



## Paratoluidin auf Resorecin und Hydrochinon. 211

Die abfiltrirte und getrocknete feste Substanz nahmen wir in warmem Benzol auf und setzten zur dunklen Lösung so lange Petroläther, bis das durch diesen gefällte Oel nicht mehr stark gefärbt war.

Das Filtrat vom Oel schied, sich selbst überlassen, beim Erkalten dicke, büschlig gestellte Prismen oder aber auf Zusatz von mehr Petroläther, bei rascher Krystallisation, kleine, glänzende Nadeln aus. Der Schmelzpunkt der Nadeln und der Prismen ist 91°.

Wiederholte Destillation im Wasserstoffstrome. — Auch bei der Reinigung des rohen Oxyphenyltolylamins, nach dem zweiten Verfahren, muss ein langhalsiger Siedekolben mit hoch angebrachter Abzugsröhre genommen werden, weil der Oxykörper sehr stark kriecht.

Das abdestillirende, also hoch erhitzte und nur wenig gelbe Oxyamin dunkelt wieder beim Sinken der Temperatur, und kann es nur durch wiederholte, etwa fünf- bis sechsmalige Destillation bleibend gelb oder doch bloß schwach bräunlich gefärbt erhalten werden. Schliesslich war der Kochpunkt constant 350°.

Die nach der Destillation zunächst zähflüssige Substanz erstarrte allmählich zu kugeligen, aus central gruppirten Nadeln bestehenden Aggregaten. Durch schliessliches Umkrystallisiren aus Benzol-Petroläther erhielten wir das ganz reine m-Oxyphenyl-p-tolylamin in den bereits früher angegebenen Gestalten und wieder mit dem Schmelzpunkt 91°.

Dass wirklich ein Oxyphenyltolylamin entstanden war, bestätigen folgende Analysen:

I. 0,1816 Grm. Substanz gaben 0,1090 Grm. H<sub>2</sub>O u. 0,5223 Grm. CO<sub>2</sub>.

II. 0,1829 Grm. Substanz gaben 0,1090 Grm. H<sub>2</sub>O u. 0,5244 Grm. CO<sub>2</sub>.

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
C <sub>18</sub>	156	78,39	78,42	78,19 %
H <sub>13</sub>	18	6,58	6,66	6,61 „
N	14	7,04	—	—
O	16	8,04	—	—
	199	100,00		

Der Krystallisationsverhältnisse und des Schmelzpunktes vom m-Oxyphenyl-p-tolylamin ist schon früher gedacht worden. Sein Siedepunkt liegt bei 350° (corrigirt nach dem Siedepunkt des Quecksilbers). Dasselbe ist geruchlos, schmeckt bitter und zusammenziehend. Von Alkohol, Aether, Benzol und Aceton wird das Oxyamin leicht, von Petroläther und selbst von kochendem Wasser nur wenig gelöst.

Setzt man zur farblosen Lösung des Oxykörpers in concentrirter Schwefelsäure einen Tropfen Salpetersäure, so färbt sie sich grünlichgelb; eine Spur Nitrit ruft eine blaue bis graublauere Färbung hervor.

Die Ausbeute an roher, d. h. von 330°—370° destillirender Oxybase betrug gegen 70%, diejenige an reiner Base, wenn mit Wasserdampf operirt wurde, ungefähr 55% der berechneten Menge, aber beim Verfahren mit Wasserstoff ging sie auf ca. 40% hinunter. Das oft wiederholte Destilliren zieht eben bedeutende Verluste nach sich.

So erhielten wir im Durchschnitt zweier Versuche auf 10 Grm. Resorcin 12,3 Grm. rohes Oxyamin, und auf diese Menge, nach dem ersten Reinigungsverfahren 10 Grm., nach dem zweiten 7,5 Grm. der reinen Substanz, während nach der Berechnung 18,09 Grm. erhalten werden.

Um den Einfluss eines grossen Ueberschusses an p-Toluidin auf die Ausbeute an Oxybase zu ermitteln, haben wir einen Theil Resorcin mit vier Theilen p-Toluidin und zwei Theilen Chlorcalcium 8 Stunden lang auf 280° erhitzt. Das Produkt sah ähnlich aus wie bei den früheren Versuchen, aber die, eine dunkle Oelschicht bildende organische Substanz erstarrte doch viel rascher und ausgesprochen blättrig-krySTALLINISCH. Der Destillation unterzogen, lieferte sie gegen 200° natürlich sehr viel Toluidin, dann folgte zwischen 330°--370° (aber namentlich bei 350°) das rohe m-Oxyphenyltolylamin im Betrage von 70% der berechneten Menge. Oberhalb 370° kochende Substanz war zwar nicht viel, aber doch mehr entstanden als bei den Versuchen mit weniger Toluidin.

Zwei weitere Versuche, wieder mit obigem Gemisch, bei denen aber nicht 8, sondern 16 Stunden erhitzt wurde,

lieferten keine wesentlich anderen Resultate und war die Ausbeute an reiner Oxybase gegen 65% des berechneten Betrages.

Resorcin und p-Toluidin (vierfache Menge) wirken übrigs bei 300° auch direct auf einander ein. Der Röhreninhalt bestand nach zehnstündigem Erhitzen aus einem dunkelrothen Oel, das allmählich theils blättrig-, theils körnig-krySTALLINISCH erstarrte. Bei üblicher Verarbeitung wurden etwa 10% der möglichen Menge an reinem Oxyphenyltolylamin erhalten.

Das m-Oxyphenyl-p-tolylamin wird von Kali- oder Natronlauge leicht aufgenommen und scheiden warme concentrirte Lösungen beim Erkalten reichlich krySTALLINISCHE Substanz aus. Besonders schön in langen, weissen, zu Büscheln gestellten Nadeln krySTALLISIRT das Natriumsalz. Doch dunkeln diese Verbindungen rasch an der Luft und werden nach kurzer Zeit völlig schwarz.

Metallsalze bewirken in den Lösungen der Alkalimetallverbindungen folgende Fällungen:

Chlorbarium: Weisse, blättrig-krySTALLINISCHE Ausscheidung; krySTALLISIRT aus heissem Wasser in glänzenden Blättern; verändert sich rasch an der Luft.

Chlorcalcium: Weisser, flockiger Niederschlag.

Manganvitriol: Gelblichweisse, flockige Fällung.

Eisenvitriol: Schwarze, körnige Fällung.

Obaltnitrat: Graue Flocken.

Kupfervitriol: Grauweisser, flockiger Niederschlag, der bald pulverig wird.

Sublimat: Gelbe, feinpulverige Ausscheidung.

Salzsaures m-Oxyphenyl-p-tolylamin:  $C_{13}H_{13}NO.HCl$ .

Wird in eine Benzol-Lösung der Oxybase trockner Chlorwasserstoff geleitet, so fällt ihr salzsaures Salz in weissen Fäden heraus, welche aber bald Klumpen bilden. Das Salz ist mit chlorwasserstoffhaltigem Benzol rasch abzuspülen und über Paraffin und Aetzkali zu stellen, weil es sich an gewöhnlicher, beziehungsweise feuchter Luft schnell verändert.

214 Hatschek u. Zega: Ueber die Einwirkung von

Der Chlorgehalt der im Exsiccator hart und fest gewordenen, dann rasch zerriebenen und wieder getrockneten Verbindung stimmte auf die Formel  $C_{13}H_{13}NO \cdot HCl$ :

0,1592 Grm. Substanz lieferten 0,098 Grm.  $AgCl$ .

	Berechnet:	Gefunden:
Chlor	15,07	15,22 %.

Das salzsaure m-Oxyphenyl-p-tolylamin ist eine äusserst unbeständige Substanz, welche durch Wasser vollständig zersetzt wird und auch an der Luft den Geruch nach Chlorwasserstoff entwickelt, allmählich erweicht und zerfliesst. Sogar im Exsiccator verändert sich die Salzsäureverbindung; ursprünglich weiss, wird sie allmählich schmutziggrau und schliesslich grauschwarz.

Formyl-m-Oxyphenyl-p-tolylamin:  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OH \\ N \\ \diagdown CHO \\ C_6H_4 \end{matrix}$

Behufs Gewinnung obiger Verbindung haben wir die Oxybase mit überschüssiger Ameisensäure während 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die anfangs nur schwach röthlichbraune Lösung färbte sich bald und bleibend dunkelrothbraun. Sie schied auf Zusatz von viel Wasser fleischfarbene Flocken aus, welche sich in warmem Weingeist leicht lösten und daraus beim Erkalten in weissen Nadeln anschossen. Durch Umkrystallisiren aus warmem Weingeist wurde diese Substanz vollständig gereinigt und mit dem constanten Schmelzpunkt  $146^\circ$  erhalten.

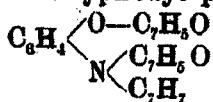
Ihre Analyse bewies, dass Formyl-m-Oxyphenyl-p-tolylamin vorlag.

0,1566 Grm. Substanz lieferten 0,0582 Grm.  $H_2O$  u. 0,4267 Grm.  $CO_2$ .

	Berechnet:		Gefunden:
$C_{14}$	188	74,00	74,31 %.
$H_{13}$	13	5,74	5,90 „
N	14	6,17	—
$O_2$	32	14,09	—
	<hr/>	<hr/>	
	227	100,00	

Die formylirte Verbindung löst sich leicht in Aether, Aceton und warmem Benzol, weniger in kaltem und nur sehr wenig in Petroläther.

Dibenzoyl-m-Oxyphenyl-p-tolylamin:



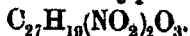
m-Oxyphenyl-p-tolylamin und Benzoylchlorid reagiren schon in der Kälte unter langsamer Chlorwasserstoffentwicklung; auf dem Wasserbade ist die Einwirkung nicht viel heftiger, wohl aber bei 120°–180° (Oelbad) und vollendet sich dann im Verlauf von 1/3–1 Stunde. Das Produkt, ein dickes, braunes bis rothbraunes, syrupöses Liquidum, haben wir, behufs Entfernung von unverändertem Benzoylchlorid, wiederholt mit warmer Sodälösung geschüttelt, wobei es sich theilweise entfärbte; schliesslich hinterblieb ein gelbes zähes Oel, das beim Erkalten zu einer dichten, gleichgefärbten Masse erstarrte.

Mehrfach abgeänderte Versuche, um diese Substanz aus Lösungsmitteln, wie Weingeist, Aether oder Benzol, gut krystallisirt zu erhalten, fielen mangelhaft aus; immer schied sich neben körnigen oder nadeligen Bildungen auch reichlich Oel aus. Noch am besten gelang die Krystallisation, als wir zur ätherischen Lösung bis zu reichlicher Oelfällung Petroläther setzten, die überstehende Flüssigkeit decantirten und sich selbst überliessen; nun schossen, mit blos wenigen Oeltröpfchen untermengt, weisse Nadeln an.

Die nach Möglichkeit gereinigten Krystalle schmolzen gegen 105°, aber wenig scharf; auch gab ihre Analyse blos annähernd auf ein dibenzoylirtes Oxyphenyl-tolylamin stimmende Werthe.

Bessere Eigenschaften als obige Substanz hat das von ihr derivirende

Dibenzoyldinitro-m-Oxyphenyl-p-tolylamin:



Die ölige, nur wenig reine Benzoylverbindung löst sich in überschüssiger kalter, rauchender Salpetersäure blos langsam und ohne erhebliche Färbung auf. Nach 12 Stunden wurde die Lösung in überschüssiges Wasser gegossen; hierbei

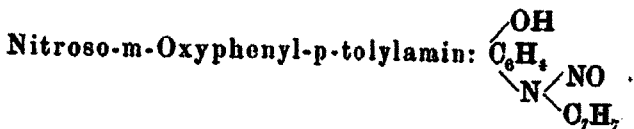
216 Hatschek u. Zega: Ueber die Einwirkung von

entstand ein hellgelber, flockiger Niederschlag, den wir zweimal in warmem Weingeist gelöst und daraus durch Wasser gefällt, schliesslich aus warmem Weingeist umkrystallisirt, so rein und in feinen, gelben Nadelchen mit dem bleibenden Schmelzpunkt 110° erhalten haben.

Die Analyse zeigte, dass ein dinitrirtes Dibenzoyloxyphenyltolylamin entstanden war.

0,1400 Grm. Substanz lieferten 0,0474 Grm. H<sub>2</sub>O u. 0,3380 Grm. CO<sub>2</sub>.

	Berechnet:		Gefunden:
C <sub>17</sub>	324	65,19	64,87 %
H <sub>19</sub>	19	3,82	3,76 „
N <sub>3</sub>	42	8,45	—
O <sub>7</sub>	112	22,54	—
	497	100,00	



Zur alkoholischen Lösung der Oxybase wird die berechnete, in nur ganz wenig Wasser gelöste Menge Natriumnitrit und dann Salzsäure zugefügt. Augenblicklich tritt intensiv rothbraune Färbung ein. Die Lösung scheidet allmählich schwarze, dicke Prismen ab, welche beim wiederholten Umkrystallisiren aus verdünntem warmem Alkohol (am besten wird die warme alkoholische Lösung mit warmem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt) in schöne, lange und nur noch gelb gefärbte Nadeln übergehen. Die Krystalle schmelzen unter Zersetzung gegen 105°.

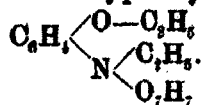
Ihr Stickstoffgehalt stimmte auf den erwarteten Mononitrosokörper.

0,2900 Grm. Substanz lieferten 32,5 Ccm. N bei 10° und 714 Mm. Barometerstand.

	Berechnet:	Gefunden:
Stickstoff	12,28	12,55 %.

Der Nitrosokörper wird von Alkohol, Aether und Benzol in der Kälte spärlich, beim Erwärmen leicht aufgenommen und auch in siedendem Petroläther löst er sich reichlich.

Diäthylirtes m-Oxyphenyl-p-tolylamin:



Die Oxybase wurde mit Jodäthyl und Aetzkali im Verhältniss von 1:2:2 Molekülen 3 Stunden lang bis über 100° erhitzt; Druck fand sich im Rohre nicht vor. Dasselbe enthielt eine halb feste, halb ölige, dunkel schwarzrothe Masse.

Wir haben diese Masse mit Wasser digerirt, das zurückgebliebene Oel in Benzol aufgenommen und zur dunkel braunrothen Lösung so lange Petroläther zugesetzt, als sich noch dunkle, schmierige Substanz abschied; schliesslich wurde die viel heller gewordene Flüssigkeit filtrirt und abdestillirt. Sie hinterliess ein röthlichbraunes Oel, welches im Wasserstoffstrom beim starken Erhitzen hellorangefarben übergeng, aber in der Vorlage sich allmählich wieder dunkel färbte.

Die Analyse (frisch destillirte Substanz angewandt) bestätigte, dass diäthylirtes Oxyphenyltolylamin entstanden war.

0,1695 Grm. Substanz lieferten 0,4990 Grm. CO<sub>2</sub> u. 0,1255 Grm. H<sub>2</sub>O.

	Berechnet:		Gefunden:
C <sub>17</sub>	204	80,00	80,28 %
H <sub>21</sub>	21	8,24	8,22 „
N	14	5,49	—
O	16	6,27	—
	255	100,00	

Reduction des m Oxyphenyl-p-tolylamins zu Phenyl-p-tolylamin.

Wie vorauszusehen war, lässt sich das m-Oxyphenyl-p-tolylamin zu Phenyl-p-tolylamin reduciren. Wir brachten in ein einseitig geschlossenes Glasrohr zunächst ein Gemenge der Oxybase mit Zinkstaub und dann eine Schicht reinen Zinkstaubs. In üblicher Weise wurde erhitzt, schwache Rothgluth nicht überschritten. Anfangs entstanden weisse, nach Diphenyl riechende Dämpfe, hierauf folgte ein dickes, rothgelbes Oel, welches krystallinisch, aber nicht vollständig erstarrte.

Das Destillat wurde, behufs Wegnahme von etwa vorhandener Oxyverbindung, mit Natronlauge ausgekocht, wobei

aber nur Spuren sich lösten, dann in Benzol aufgenommen und mit Petroläther vermischt. Zunächst schied sich ein röthlichgelbes Oel aus (Menge gering); aus der decantirten Lösung krystallisirten kurzadelige, gelbliche Bildungen, welche beim Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist in schöne, lange, weisse Nadeln übergingen. Die Verbindung schmolz bei  $86^{\circ}$ — $87^{\circ}$  und siedete bei  $334^{\circ}$ . Durch Salpetersäure wurde sie unter charakteristisch blaugrüner Farbe gelöst.

Diese Daten entsprechen genau den Angaben über das Phenyl-p-tolylamin, so dass sicher der eben genannte Körper vorlag.

## II. Di-p-tolyl-m-phenylendiamin: $C_6H_4 \left( N \begin{matrix} \langle C_7H_7 \\ H \end{matrix} \right)_2$ .

Wie schon erwähnt wurde, entsteht das obige Diamin, neben dem Oxyphenyl-p-tolylamin, beim Erhitzen von Resorcin, p-Toluidin und Chlorcalcium auf  $280^{\circ}$ — $300^{\circ}$ , aber in nur geringer Ausbeute.

Bessere Resultate ergaben Versuche mit Chlorzink an Stelle des Chlorcalciums.

Wir erhitzen einen Theil Resorcin mit vier Theilen p-Toluidin und zwei Theilen Chlorzink 10 Stunden auf  $200^{\circ}$ — $220^{\circ}$ . Der Druck im Rohr war gleich Null. Der Rohrinhalt bestand aus einer intensiv rothen, weichen, aber dicht von langen Krystallnadeln durchzogenen oberen und einer wenig gefärbten, strahlig krystallinischen untern Schicht. Die gesammte Masse wurde, um die unorganischen Theile sowie unverändertes p-Toluidin und entstandenes Oxyphenyltolylamin wegzuschaffen, mit warmer Salzsäure extrahirt. Auf Zusatz von Natronlauge zur rothgelben bis braunen Lösung, bis zu angenäherter Neutralisation, dann von überschüssigem Natriumacetat, präcipitirte ein Gemenge von p-Toluidin mit der Oxybase.

Der Rückstand in Salzsäure bildete eine schwarze körnige Substanz. Dieselbe wurde wiederholt mit concentrirter Kalilauge gekocht, in welcher sich der grösste Theil des



Pigments, offenbar als Kaliumverbindung, unter gelber Farbe löste. (Natronlauge an Stelle der Kalilauge anzuwenden, ist unstatthaft, weil sonst ein Theil des Rückstandes schmierig wird, und ölige Substanz entsteht).

Der schliesslich nur noch schwach braune Rückstand wurde von kochendem Alkohol unschwer aufgenommen. Aus der rothbraunen Lösung krystallisirten beim Erkalten lange, röthliche bis bräunliche, nadelige Bildungen, welche jedoch bei wiederholtem Umkrystallisiren, wieder aus warmem Weingeist, in weisse, seideglänzende, central gruppirte Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 137° übergingen.

Ihre Analyse bestätigte, dass das erwartete Di-p-tolyl-m-phenylendiamin vorlag.

I. 0,1578 Grm. Subst. lieferten 0,1015 Grm. H<sub>2</sub>O u. 0,4820 Grm. CO<sub>2</sub>.

II. 0,2476 Grm. Subst. lieferten 0,1478 Grm. H<sub>2</sub>O u. 0,7540 Grm. CO<sub>2</sub>.

III. 0,1791 Grm. Substanz lieferten bei 18° und 718 Mm. Barometerstand 15 Cem. Stickstoff.

Berechnet:			Gefunden:		
			I.	II.	III.
C <sub>20</sub>	240	88,38	88,30%	88,04%	—
H <sub>20</sub>	20	6,95	7,14 „	6,62 „	—
N <sub>2</sub>	28	9,72	—	—	9,61%
	288	100,00			

Das Di-p-tolyl-m-phenylendiamin löst sich nur schwer in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, aber reichlich in den heissen Flüssigkeiten, und krystallisirt aus allen Lösungen in laugen, weissen Nadeln. Schmelzpunkt immer 137°. Bei höherer Temperatur destillirt das Diamin über, aber nicht ohne erheblichen kohligen Rückstand, also bedeutende Zersetzung.

Dem rohen, nur mit Salzsäure extrahirten Ditolylphenylendiamin lässt sich der anhängende Farbstoff auch durch wiederholtes Ausziehen mit kaltem Weingeist beinahe vollständig entziehen. Derselbe löst sich in Weingeist viel mehr als die Base. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol erhält man letztere völlig rein. — Doch bringt das öftere Ausziehen mit kaltem Weingeist nicht unerhebliche Verluste an Base mit sich und ist daher das Reinigungsverfahren mit Kalilauge vorzuziehen.

## 220 Hatschek u. Zega: Ueber die Einwirkung von

Bei der Darstellung der ditolylrten Base aus Resorcin und p-Toluidin mit Chlorzink sind 220° nicht erheblich zu überschreiten, weil sonst zunehmende Harzbildung stattfindet; so lieferte ein bei 270°—280° ausgeführter Versuch, nach dem Auskochen mit Salzsäure und mit Kalilauge, eine pechartige, glänzend schwarze Masse, aus der auch nicht eine Spur von Diamin abzuseiden war.

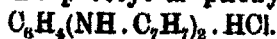
### Versuche mit einer Mischung von Chlorcalcium und Chlorzink.

Die Mischung enthielt auf fünf Theile Calcium- einen Theil Zinksalz. Wir haben einen Theil Resorcin und vier Theile p-Toluidin mit zwei Theilen obiger Mischung unter Verschluss 20—24 Stunden auf 240° erhitzt. Das Produkt bestand aus einer amorphen, röthlichweissen, hier und da graugelben untern und einer röthlichen, ins Braune ziehenden, dabei langnadelig krystallinischen (besonders deutlich an der Oberfläche zu erkennen) obern Schicht.

Bei Verarbeitung der Masse verfahren wir unter Anwendung von Kalilauge völlig so wie bei den Versuchen mit Chlorzink allein. Im Ganzen stimmten die einzelnen Wahrnehmungen überein, nur hatte sich hier viel weniger Farbstoff als bei den früheren Versuchen gebildet und machte daher die Reingewinnung des ditolylrten m-Phenylendiamins auch weniger Umstände. Das Diamin wurde sehr reichlich in den charakteristischen Nadeln vom Schmelzpunkt 137° erhalten.

Die Ausbeute an Di-p-tolyl-m-phenylendiamin aus Resorcin und p-Toluidin betrug bei Anwendung von Chlorzink allein gegen 42%, bei Benutzung von Chlorzink und Chlorcalcium über 50% der berechneten Menge. So erhielten wir auf je 15 Grm. Resorcin nach dem ersten Verfahren 16,5, nach dem zweiten 20 Grm. Diamin, während die Theorie 39,27 Grm. verlangt. Beiläufig haben wir constatirt, dass das Di-p-tolyl-m-phenylendiamin beim Erhitzen von Resorcin und p-Toluidin mit Chlorcalcium (Gewichtsmengen 1:4:2) allein, während 18 Stunden auf 280°, zu 15%—20% des möglichen Betrages entsteht.

Salzsaures Di-p-tolyl-m-phenylendiamin:



Wird in eine trockne Benzollösung des Diamins trockner Chlorwasserstoff geleitet, so scheiden sich kleine, weisse Fäden ab, welche langsam in ein körnig krystallinisches, weisses Pulver übergehen. Der mit chlorwasserstoffhaltigem Benzol gewaschene, dann über Aetzkali und Paraffin getrocknete Niederschlag erwies sich als das erwartete Salz.

0,1278 Grm. der Verbindung gaben 0,1595 Grm. AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Chlor	19,66	19,95 %

Das weisse salzsaure Salz färbt sich an der Luft bald rosenroth, aber im Exsiccator entfärbt es sich nahezu vollständig wieder. Durch Wasser wird es leicht zersetzt.

Diacetyldi-p-tolyl-m-phenylendiamin:



Um die Acetylverbindung darzustellen, wurde das Amin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat eine kurze Zeit bis zum Sieden erhitzt. Die anfangs nur gelbliche Lösung färbte sich mehr und mehr rothbraun. Auf Wasserzusatz fiel ein fester brauner Körper aus, welcher mit Sodalösung abgewaschen, dann in warmem Eisessig gelöst und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung vermischt wurde. Beim Erkalten setzte sich aus dunkler Flüssigkeit eine fast rein weisse, aber nicht deutlich krystallinische Masse ab. Die Masse krystallisirte aus warmem Alkohol in kleinen, glänzenden, weissen Körnern, welche so und umkrystallisirt bei 176° schmolzen.

Ihre Analyse stimmte auf ein diacetylirtes Ditolylphenylendiamin.

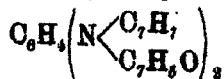
0,1778 Grm. Substanz lieferten 0,1040 Grm. H<sub>2</sub>O u. 0,5089 Grm. CO<sub>2</sub>.

	Berechnet:		Gefunden:
C <sub>24</sub>	288	77,42	77,51 %
H <sub>24</sub>	24	6,45	6,51 „
N <sub>2</sub>	28	7,58	—
O <sub>2</sub>	32	8,60	—
	372	100,00	

222 Hatschek u. Zega: Ueber die Einwirkung von

Die Diacetylverbindung löst sich nur mässig in kaltem Benzol und Weingeist, leicht in den warmen Flüssigkeiten, auch in Aether, aber nur sehr wenig in Petroläther.

Dibenzoyldi-p-tolyl-m-phenylendiamin:



Das Diamin und Benzoylchlorid reagiren in der Kälte nicht; erst oberhalb 100° erfolgt heftige Wechselwirkung, und Chlorwasserstoff entweicht in Strömen. Als kein Chlorwasserstoff mehr auftrat, haben wir die erhaltene braune bis dunkelrothe, dicke Lösung mit Wasser zerrührt; sofort entstand eine feste, dunkle Substanz, welche vom überschüssigen Benzoylchlorid durch andauerndes Erwärmen mit Soda-lösung befreit wurde und nun eine rothe, deutlich krystallinische Masse bildete. Diese Masse löste sich reichlich in kochendem Alkohol und schoss daraus in schwach gelben, kurzen Nadeln bis Prismen an, welche beim Umkrystallisiren völlig weiss wurden und constant bei 152° schmolzen.

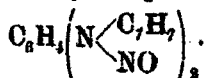
Ihre Analyse gab folgendes Resultat:

0,1498 Grm. der Verbindung lieferten 0,0744 Grm. H<sub>2</sub>O und 0,4509 Grm. CO<sub>2</sub>.

	Berechnet:		Gefunden:
C <sub>24</sub>	408	82,28	82,09 %
H <sub>22</sub>	28	5,64	5,51 "
N <sub>2</sub>	28	5,64	—
O <sub>2</sub>	82	6,45	—
	496	100,00	

Das dibenzoylirte und ditolylirte m-Phenylendiamin wird von kaltem Benzol reichlich, von heissem leicht gelöst, nur wenig von kaltem Aether, fast gar nicht von Petroläther.

Dinitrosodi-p-tolyl-m-phenylendiamin:



Zu einer Lösung des Diamins in Benzol wurde Eisessig, dann unter tüchtigem Schütteln gepulvertes Natriumnitrit (berechnete Menge) gesetzt, worauf sich die farblose Flüssig-

keit allmählich orangeroth farbte. Später schieden sich ein krystallinisch-körniges, dunkel gelbbraunes Pulver, sowie an den Wandungen des Gefässes nadelige Krystalle aus. Durch Umkrystallisiren dieser Substanz aus warmem Benzol, unter Zugabe von Weingeist oder Petroläther, erhielten wir feine gelbe Nadeln.

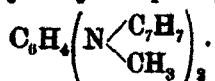
Ihr Stickstoffgehalt bewies, dass das Dinitrosoderivat des ditolylierten m-Phenylendiamins vorlag.

0,1668 Grm. Substanz lieferten 29,5 Ccm. N bei 19,8° und 725 Mm. Barometerstand.

	Berechnet:	Gefunden:
Stickstoff	16,19	15,98 %

Der Schmelzpunkt der Dinitroverbindung war nicht mit Sicherheit zu bestimmen, gegen 150° zersetzte sie sich unter Aufschäumen und Schwarzwerden. In kaltem Benzol oder Alkohol löst sich obige Substanz ziemlich spärlich, in den warmen Flüssigkeiten aber reichlich auf. Concentrirte Schwefelsäure wird durch eine eingerührte Spur des Nitrosokörpers gelbbraun, mit einem Stich ins Grünliche gefärbt.

#### Dimethyldi-p-tolyl-m-phenylendiamin:



Das Diamin wurde mit Jodmethyl und festem Aetzkali im Verhältnisse von 1:2:2 Molekülen einige Zeit auf 150° erhitzt. Im Rohre war kein Druck. Dasselbe enthielt ausser Jodkalium ein dunkles, zähes Oel, welches, nach zuvorigem Waschen mit Wasser, in Aether gelöst und so lange mit Petroläther versetzt wurde, als sich dunkle Flocken abschieden; schliesslich war die ursprünglich dunkelbraune Lösung nur noch orange gefärbt. Dieselbe hinterliess ein rothbraunes Oel, das gegen 400° constant siedete, aber auch bei wiederholter Destillation im Wasserstoffstrom nicht völlig farblos wurde, überdies an der Luft bald dunkelte und grüne Fluorescenz annahm. Charakteristisch für diese Substanz ist ihr angenehmer, an Geranien erinnernder Geruch.

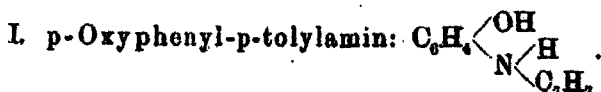
Die Analyse stimmte auf den erwarteten dimethylierten Körper.

## 224 Hatschek u. Zega: Ueber die Einwirkung von

0,1580 Grm. der Verbindung lieferten 0,1160 Grm.  $H_2O$  und 0,4828 Grm.  $CO_2$ .

	Berechnet:		Gefunden:
$C_{12}$	264	88,54	88,33 %
$H_{14}$	24	7,59	8,15 „
$N_2$	28	8,87	—
	316	100,00	

### Hydrochinon und Paratoluidin.



Hydrochinon wurde mit dem je doppelten Gewicht p-Toluidin und Chlorcalcium 8 Stunden auf  $260^\circ$  erhitzt. Das Produkt in den Versuchsröhren bestand aus einer compacten, wenig gefärbten untern und einer gelblichbraunen, ausgesprochen blättrig krystallinischen obern Schicht. Letztere liess sich im Oelbade leicht schmelzen und dann von der festen untern Schicht (in der Hauptsache Chlorcalcium) abgessen.

Die ausgeschmolzene Substanz wurde fractionirt destillirt, wobei zunächst etwas Wasser, dann gegen  $200^\circ$  reichlich Toluidin, später aber von  $330^\circ$ — $370^\circ$  die Hauptmenge überging; der ziemlich geringe Rückstand destillirte erst gegen  $440^\circ$ — $450^\circ$ , obschon nicht ohne Zersetzung, und zwar als ein beinahe schwarzbraunes Oel, welches in der Vorlage sofort nadelig krystallinisch erstarrte.

Das Hauptdestillat von  $330^\circ$ — $370^\circ$ , ein hellgelbes Oel, verwandelte sich nur langsam in eine braungelbe, feste, nicht deutlich erkennbar krystallinische Masse. Wir haben diese Substanz, offenbar das erwartete Oxyphenyltolylamin, ganz so wie das isomere Derivat des Resorcins, durch Destillation entweder mit überhitztem Wasserdampf oder im Wasserstoffstrom gereinigt.

Destillation mit überhitztem Wasserdampf. — Nicht anders als bei Verarbeitung des rohen m-Oxyphenyl-p-tolylamins diente auch hier und aus denselben Gründen ein langhalsiger Siedekolben mit hoch angesetzttem Abzugsrohr.

Der Parakörper geht mit dem überhitzten Wasserdampf rasch als ein farbloses Oel über, welches schon im Kühlrohr so reichlich zu weissen, blättrig-krySTALLINISCHEN Massen erstarrt, dass sich dieses leicht verstopft. Das milchige Destillat in der Vorlage setzt allmählich weisse KrySTALLBLÄTTCHEN ab und wird wasserhell.

Unangenehm ist die bedeutende Empfindlichkeit des noch nicht ganz reinen p-Oxyamins der Luft und Feuchtigkeit gegenüber. Dasselbe bräunt sich bald, muss daher rasch abfiltrirt und scharf abgepresst werden, worauf man es mit Eisessig erhitzt, von dem es mit grünlicher Farbe leicht gelöst, aber beim Erkalten in weissen, glänzenden Blättchen grossentheils wieder abgesetzt wird. Die Blättchen sind mit Wasser oder verdünntem Weingeist abzuwaschen und eventuell nochmals umzukrySTALLISIREN.

Statt aus Eisessig kann man die mit Wasserdampf destillierte p-Oxybase auch aus warmem Benzol oder Weingeist bequem krySTALLISIREN und umkrySTALLISIREN. Immer wieder erhält man völlig weisse KrySTALLBLÄTTCHEN mit dem constanten Schmelzpunkt 122°.

Wiederholte Destillation im Wasserstoffstrom. Wir hielten bei Verarbeitung der rohen Paraoxybase nach obigem Verfahren genau dieselben Vorsichtsmassregeln ein, wie bei derjenigen der isomeren Metaverbindung. Die Reinigung des Paraoxykörpers gelingt aber viel schneller. Schon das erste Destillat ist, so lange flüssig, nur schwach gelblich gefärbt, das dritte so gut wie farblos; jenes erstarrt zu einer bräunlichen, dieses zu einer lichtgelblichen, krySTALLINISCHEN Masse. Durch UmkrySTALLISIREN solcher Substanz in der oben mitgetheilten Weise aus Benzol, Weingeist oder Eisessig erhält man leicht schneeweisse KrySTALLBLÄTTCHEN vom bekannten Schmelzpunkt 122°.

Die Analyse der KrySTALLe bewies, dass wir das erwartete Oxyamin in Händen hatten.

I. 0,1707 Grm. Substanz lieferten 0,1060 Grm. H<sub>2</sub>O und 0,4905 Grm. CO<sub>2</sub>.

II. 0,1808 Grm. Substanz lieferten 0,1160 Grm. H<sub>2</sub>O und 0,5190 Grm. CO<sub>2</sub>.

## 226 Hutschek u. Zega: Ueber die Einwirkung von

III. 0,2026 Grm. Substanz lieferten 12 Cem. N bei 11° und 714 Mm. Barometerstand.

Berechnet:			Gefunden:		
			I.	II.	III.
C <sub>14</sub>	156	78,89	78,36%	78,51%	—
H <sub>13</sub>	18	6,53	6,89 „	7,15 „	—
N	14	7,04	—	—	7,00%
O	16	8,04	—	—	—
	199	100,00			

Zwischen 350°—360° (corr. nach dem Siedepunkt des Quecksilbers) destillirt die Oxybase völlig unzersetzt über. Sie löst sich, selbst in kochendem Wasser, nur sehr wenig, in Weingeist und namentlich Benzol bei Zimmertemperatur reichlich, dagegen spärlich in Eisessig, aber leicht in den drei heissen Flüssigkeiten. Von concentrirter Schwefelsäure wird die Oxybase farblos aufgenommen; hinzugebrachter Salpeter (Spuren) veranlasst eine röthlichgelbe, Nitrit an Stelle des Nitrats eine kirschrothe Färbung.

Die Ausbeute an reinem p-Oxyphenyl-p-tolylamin betrug, wenn die rohe Base durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wurde, über 70%, dagegen bei der Destillation im Wasserstoffstrom gut 80%. Beispielsweise erhielten wir nach dem ersten Verfahren auf 20 Grm. Hydrochinon 26 Grm. Oxyamin, während die Theorie 36,18 Grm. verlangt.

p-Oxyphenyltolylamin entstand übrigens auch in Abwesenheit einer wasserentziehenden Substanz, bei zehnstündigem Erhitzen von 10 Grm. Hydrochinon mit 40 Grm. p-Toluidin auf 300° in erheblicher Menge. Wir bekamen eine blättrig-krystallinische, graubraune Reaktionsmasse, welche, in üblicher Weise verarbeitet, 9 Grm. Oxybase, das sind 50% der theoretischen Ausbeute lieferte.

Wie das m-Oxyphenyl-p-tolylamin, bildet auch der entsprechende p-Oxyphenylkörper mit den Alkalimetallen leicht lösliche, aber krystallisirende Verbindungen, welche sich an der Luft bald schwärzen und deren wässrige Lösung durch zahlreiche Metallsalze gefällt wird.

Chlorbaryum und Chlorcalcium: Weisse, fein pulverige Fällung.

Mangansulfat: Schwach röthlich gefärbte Flocken.

Eisenchlorid: Schwarzbraunes, körniges Präcipitat.



## Paratoluidin auf Resorcin und Hydrochinon. 227

Cobaltnitrat: Graue, flockige Ausscheidung.

Nickelsulfat: Weisse, grossflockige, bald pulverig werdende Fällung.

Kupfernitrat: Bläulichgraue, bald pulverig werdende, flockige Ausscheidung.

Sublimat: Gelbbrauner, feinpulveriger Niederschlag.

Salzsaures p-Oxyphenyl-tolylamin:  $C_{13}H_{13}NO \cdot HCl$ .

Durch trocknen Chlorwassersstoff werden aus einer Benzol-Lösung der Base weisse Flockchen gefällt, welche beim Abfiltriren in ein Pulver übergelien, das an der Luft bald erweicht und eine violette Färbung annimmt, sich aber im Exsiccator gut aufbewahren lässt. Durch Wasser wird das Salz leicht und vollständig zersetzt.

Der Chlorgehalt stimmte auf die erwartete Verbindung.

0,2400 Grm. Substanz lieferten 0,1390 Grm. AgCl.

Berechnet:		Gefunden:
Chlor	15,07	15,17 %.

Diacetyl-p-Oxyphenyl-p-tolylamin:  $C_{24}H_{24} \begin{matrix} \diagup OC_2H_3O \\ N/C_7H_7O \\ \diagdown C_7H_7 \end{matrix}$

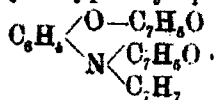
p-Oxyphenyltolylamin wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid eine kurze Zeit bis zum Sieden erhitzt, worauf wir die rasch dunkel gewordene Lösung in viel Wasser gossen; sie schied einen krystallinischen, braunen Körper aus. Dieser löste sich wenig in kaltem, aber reichlich in warmem Alkohol und krystallisirte daraus beim Erkalten in schönen, grossen, in einander geschobenen Tafeln, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren völlig durchsichtig waren, aber stets noch einen lichtbräunlichen Schein zeigten. Ihr Schmelzpunkt war constant 101°.

Die Analyse bestätigte die oben angeführte Formel.

0,1983 Grm. Substanz lieferten 0,1056 Grm.  $H_2O$  u. 0,5957 Grm  $CO_2$ .

	Berechnet:		Gefunden:
$C_{17}$	204	72,00	71,78 %.
$H_{12}$	17	6,00	6,04 ..
N	14	4,85	—
$O_2$	48	16,96	—
	283	100,00	

Dibenzoyl-p-Oxyphenyl-p-tolylamin:



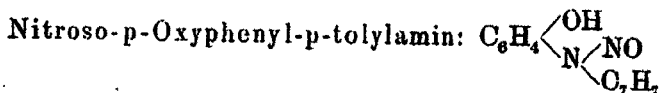
Die Oxybase und Chlorbenzoyl, in berechneter Menge genommen, entwickelten gegen 130° lebhaft Chlorwasserstoff. Nach beendeter Reaction wurde der erhaltene dunkle Syrup mit viel Wasser und mit warmer Sodalösung ausgezogen, hierauf der compacte, gelbe Rückstand aus kochendem Weingeist umkrystallisirt, so in kleinen, kurzen, farblosen Prismen erhalten. Dieselben hatten den constanten Schmelzpunkt 169°.

Ihre Analyse gab die erwarteten Werthe.

0,1866 Grm. der Verbindung lieferten 0,066 Grm. H<sub>2</sub>O und 0,3983 Grm. CO<sub>2</sub>.

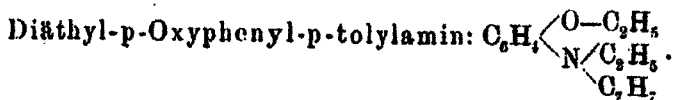
	Berechnet:		Gefunden:
C <sub>31</sub>	324	79,60	79,51 %
H <sub>31</sub>	21	5,16	5,36 „
N	14	3,45	—
O <sub>3</sub>	48	11,79	—
	407	100,00	

Das dibenzoylirte p-Oxyphenyltolylamin löst sich wenig in kaltem, ausgiebig in siedendem Alkohol und noch leichter in warmem Benzol, aus dem es übrigens nicht in kleinen Prismen (wie aus Weingeist), sondern in kleinen, flachgedrückten Nadeln bis Schuppen anschießt.



Die Darstellung von ganz reiner Nitrosoverbindung hat nicht gelingen wollen. Zur weingeistigen Lösung des Oxyamins gefügte Salzsäure bewirkt eine blaugrüne Färbung, welche auf Zusatz von Natriumnitrit durch das Orangeroth langsam ins Rothbraune übergeht. Die alkoholische Lösung schied nach Zusatz von Wasser bis zur starken Trübung theils ein gelbbraunes Pulver, theils braune, haarartige Nadeln aus, welche Substanz aber bei allen Versuchen, sie rein zu krystallisiren, sich zunehmend veränderte, so dass eine nähere

Charakterisirung nicht möglich war. Die Nadeln schmolzen unter Zersetzung bei 130°. Ihr Stickstoffgehalt passte nur annähernd auf die Formel.



Wir verfahren bei der Darstellung dieses Körpers genau so, wie bei derjenigen des diäthylirten m-Oxyphenyl-p-tolylamins. Das Rohprodukt bildete, nach dem Abwaschen mit Wasser, ein dunkelbraunes Oel, welches in benzolischer Lösung durch partielle Fällung mit Petroläther (dunkle Ausscheidung) gereinigt wurde und beim Abdunsten des Filtrats noch gelbroth tingirt zurückblieb. Destillirt, im Wasserstoffstrome, ging das Oel bei 340° nur wenig gelb gefärbt über, bräunte sich jedoch in der Vorlage und erstarrte schliesslich zu hellgelbbraunen kugeligen Aggregaten.

Die Analyse bewies, dass die erwartete diäthylirte Verbindung vorlag.

0,1085 Grm. Substanz lieferten 0,0790 Grm.  $H_2O$  u. 0,3025 Grm.  $CO_2$ .

	Berechnet:		Gefunden:
$C_{17}$	204	80,00	79,71 %
$H_{21}$	21	8,24	8,48 "
N	14	5,49	—
O	16	6,27	—
	255	100,00	

Das diäthylirte p-Oxyphenyltolylamin ist in Weingeist Aether, Benzol leicht löslich; es riecht angenehm. Ganz ebenso wie diese Verbindung lässt sich auch das

Dimethylderivat des p-Oxyphenyl-p-tolylamins darstellen.

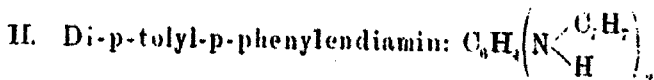
Dasselbe bildet ein gleichfalls wohlriechendes Oel, siedet bei 330°, wird bei der Destillation im Wasserstoffstrome lichtgelb erhalten, dunkelt aber beim Aufbewahren und erstarrt nur sehr langsam und unvollständig zu kugeligen Gebilden.

Reduction des p-Oxyphenyl-p-tolylamins  
zu Phenyl-p-tolylamin.

Was über das Verhalten des m-Oxyphenyl-p-tolylamins beim Erhitzen mit Zinkstaub gesagt wurde, gilt gleichfalls

für den isomeren Parakörper. Das sehr reichlich erhaltene, krystallinisch erstarrte Destillat schoss aus warmem Weingeist auch hier in den für das Phenyl-p-tolylamin charakteristischen Nadeln mit dem Schmelzpunkt 87° an, und war der Siedepunkt 334°. Mit Salpetersäure gaben die Krystalle die das obige Amin kennzeichnende Farbenreaction.

Die Ausbeute an Phenyl-p-tolylamin aus dem p-Oxyphenyl-p-tolylamin übertraf diejenige aus der isomeren Metabase.



Diese Verbindung haben wir in verschiedener Weise dargestellt. Im Allgemeinen lässt sich die zweite Hydroxylgruppe des Hydrochinons viel glatter ersetzen, als diejenige des Resoreins.

#### Versuch mit Hydrochinon, p-Toluidin und Chlorzink.

Hydrochinon, Paratoluidin und Chlorzink, je ein, vier und zwei Gewichtstheile, wurden 10 Stunden lang auf 220° erhitzt. Das Rohr enthielt, abgesehen von einer unten befindlichen, schmutzigweissen, krystallinischen Schicht (hauptsächlich Chlorzink), eine braune, compact krystallinische, dabei spärlich von langen, weissen Nadeln durchsetzte Masse. Letztere liess sich auf mechanischem Wege unschwer von der untern Schicht trennen; sie wurde dann wiederholt mit Salzsäure ausgekocht, wobei eine schwarzbraune, bröcklige Substanz zurückblieb. Die sauren Auszüge enthielten neben Paratoluidin auch p-Oxyphenyl-p-tolylamin. Den dunklen Rückstand, in der Hauptsache ditolylirtes p-Phenylendiamin, kocht man mit concentrirter Kali- oder Natronlauge aus oder digerirt ihn auch nur mit warmem Salmiakgeist, wobei farbige Substanzen in Lösung gehen, und gelbes bis hellbraunes Diamin zurückbleibt. Statt mit basischen Lösungen kann man das rohe dunkle Diamin auch durch wiederholtes Ausziehen mit schwach verdünntem, siedendem Weingeist, in dem es sich sehr wenig löst, oder durch Behandeln mit kaltem Eisessig grösstentheils entfärben. Letztere Auszüge sind intensiv blaugrün bis blau gefärbt.

## Paratoluidin auf Resorcin und Hydrochinon. 231

Das oberflächlich gereinigte Diamin wird durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus grossen Mengen kochenden Weingeists, noch besser, wegen der grösseren Löslichkeit, aus kochendem Benzol oder Eisessig völlig rein, in schönen, farblosen, lebhaft glänzenden Blättern bis dünnen Tafeln erhalten, welchen der constante Schmelzpunkt 182° zukommt.

Ihre Analyse bestätigte, dass das ditolylrte p-Phenylendiamin entstanden war.

I. 0,1405 Grm. Substanz lieferten 0,0906 Grm. H<sub>2</sub>O und 0,4295 Grm. CO<sub>2</sub>.

II. 0,2290 Grm. Substanz lieferten 0,1480 Grm. H<sub>2</sub>O und 0,7010 grm. CO<sub>2</sub>.

III. 0,2120 Grm. Substanz lieferten 16,5 Cem. N bei 15,5° und 716 Mm. Barometerstand.

	Berechnet:		Gefunden:		
			I.	II.	III.
C <sub>10</sub>	240	83,33	83,97%	83,45%	—
H <sub>10</sub>	20	6,95	7,16 „	6,94 „	—
N <sub>2</sub>	28	9,72	—	—	9,83%

Das Di-p-tolyl-p-phenylendiamin, dessen Krystallisationsverhältnisse und Schmelzpunkt in Obigem erwähnt wurden, siedet nicht ohne geringe Zersetzung und giebt ein zwar festes, krystallinisches, aber schwarzbraun gefärbtes Destillat.

Von kaltem Weingeist wird das Diamin nur sehr wenig, auch durch kochenden blos spärlich gelöst; reichlicher als in Alkohol löst es sich in Benzol und Eisessig, aber selbst bei Siedehitze nicht eigentlich leicht; Petroläther wirkt nur spurweise lösend ein. Die Löslichkeit des ditolylrten Paraphenylendiamins ist im Ganzen bedeutend geringer als diejenige des isomeren m-Phenylenderivats.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das p-Diamin farblos auf. Durch eine Spur Salpetersäure, eines Nitrats oder Nitrits erfolgt eine prachtvoll tiefblaue, für die Paraverbindung sehr charakteristische Färbung. — Leitet man in eine alkoholische Lösung der Base Chlorwasserstoff, so färbt sie sich grün, bald aber schön blau.

Versuche mit einer Mischung von Chlorzink und Chlorcalcium.

Wir haben diese Versuche sowohl mit Bezug auf die angewandten Ingredienziemengen als auch auf die Höhe

und Dauer des Erhitzens, ganz ebenso ausgeführt wie die entsprechenden Versuche mit Resorcin (s. oben). Das Rohr, worin kein Druck war, enthielt zwei Schichten, von denen die untere schmutzig grauweiss, undeutlich krystallinisch war (Chlorcalcium und Chlorzink), die obere eine feinblättrig krystallinische, braune Masse bildete.

Bei der Reindarstellung des Di-p-tolyl-p-phenylendiamins verfahren wir in der bei den Versuchen mit Chlorzink besprochenen Weise, und waren die Erscheinungen auch nahezu gleich. Die Ausbeute an reinem Di-p-tolyl-p-phenylendiamin betrug bei beiden Methoden 70%—80% der möglichen Menge. So erhielten wir nach dem ersten Verfahren (Chlorzink allein) auf 10 Grm. Hydrochinon gegen 20 Grm., nach dem zweiten Verfahren mehr als 20 Grm. reines Diamin, während die theoretische Ausbeute 26,2 Grm. beträgt.

Specielle Versuche über die Darstellung des Ditolyl-paraphenylendiamins unter Anwendung von Chlorcalcium allein (als wasserentziehende Substanz) haben wir nicht vorgenommen, aber anlässlich der fractionirten Destillation des rohen p-Oxyphenyl-p-tolylamins zeigte sich, dass der hoch siedende Rückstand aus ditolylirtem p-Phenylendiamin besteht. Derselbe erstarrte krystallinisch, wurde nach einander mit Lauge und verdünntem Weingeist ausgekocht, hierauf durch Umkrystallisiren aus warmem Benzol in farblosen, glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 182° erhalten, welche zudem in Schwefelsäurelösung mit Salpetersäure die bekannte Reaction gaben und also zweifellos das Di-p-tolyl-p-phenylendiamin waren.

Salzsaures Di-p-tolyl-p-phenylendiamin:



Wird in die benzolische Lösung des p-Diamins trockner Chlorwasserstoff geleitet, so scheidet sich ein weisses, krystallinisches Pulver aus. Dasselbe wurde über Paraffin und Aetzkali getrocknet und erwies sich, nach dem Chlorgehalt, als die erwartete Verbindung.

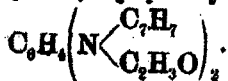
0,1768 Grm. Substanz lieferten 0,1385 Grm. AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Chlor 19,66	19,88 %.

## Paratoluidin auf Resorcin und Hydrochinon. 233

Das salzsaure Salz wird durch Wasser rasch zersetzt; auch verändert es sich schnell unter Grünlichfärbung an gewöhnlicher Luft.

### Diacetyldi-p-tolyl-p-phenylendiamin:



p-Diamin, überschüssiges Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat wurden kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Die anfangs wenig gefärbte Lösung wurde schon beim Anheben des Kochen dunkelbraun, beim Erkalten schied sie eine feste krystallinische Masse aus, welche, nach dem Behandeln mit Wasser und warmer Sodalösung, aus vielem kochendem Weingeist umkrystallisirt wurde. Wir erhielten braune, rhomboëdrische Krystalle; sie nahmen bei wiederholtem Umkrystallisiren an Grösse zu, liessen sich aber nicht vollständig entfärben, sondern behielten einen Stich ins Gelbliche bei. Ihr Schmelzpunkt war constant 172°—173°.

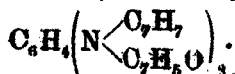
Die Analyse stimmte auf die erwartete Diacetylverbindung.

0,2085 Grm. Substanz lieferten 0,1280 Grm. H<sub>2</sub>O und 0,5908 Grm. CO<sub>2</sub>.

	Berechnet:		Gefunden:
C <sub>24</sub>	288	77,42	77,25 %
H <sub>24</sub>	24	6,45	6,82 "
N <sub>2</sub>	28	7,53	—
O <sub>2</sub>	32	8,60	—
	372	100,00	

Von kaltem Eisessig, Weingeist und Benzol wird das diacetylrte Diamin nur wenig, von den siedenden Flüssigkeiten reichlich aufgenommen. In Benzol ist es erheblich löslicher als in Weingeist und Eisessig.

### Dibenzoyldi-p-tolyl-p-phenylendiamin:



Benzoylchlorid und das p-Diamin entwickeln beim Erwärmen zunächst lebhafter Chlorwasserstoff als jenes und die isomere m-Base, aber die Wechselwirkung wird weniger rasch vollständig. Schliesslich ist auf 150° erhitzt worden.

Das Produkt wurde mit Natriumlösung ausgekocht, und dann der gelbe bis schmutzgrüne Rückstand aus kochendem Benzol umkrystallisiert. Wir erhielten kleine Schuppen von dem constanten Schmelzpunkt 222°, welche aber noch einen schwachen Stich ins Bräunliche zeigten.

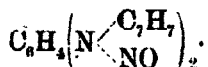
Ihre Analyse bewies, dass dibenzoylirtes Ditolyl-p-phenylendiamin vorlag.

0,1985 Grm. Substanz lieferten 0,0695 Grm. H<sub>2</sub>O u. 0,4168 Grm. CO<sub>2</sub>.

	Berechnet:		Gefunden:
C <sub>34</sub>	408	82,25	82,07 %
H <sub>28</sub>	28	5,64	5,57 „
N <sub>2</sub>	28	5,64	—
O <sub>2</sub>	32	6,47	—
	496	100,00	

Die Dibenzoylverbindung löst sich in Alkohol und Benzol in der Kälte wenig, beim Erhitzen aber reichlich, namentlich in Benzol. Aus der alkoholischen Lösung schied sie sich als ein krystallinisches Pulver ab.

#### Dinitrosodi-p-tolyl-p-phenylendiamin:



Zu einer kalt gesättigten Eisessiglösung des Diamins wurde, in wenig Wasser gelöst, die berechnete Menge Natriumnitrit gesetzt. Die rothbraun gewordene Flüssigkeit schied nach längerem Stehen gelbbraune, kleine Flocken bis Blättchen aus, welche sich aus warmem Benzol, namentlich mit Zusatz von Petroläther, leicht umkrystallisiren liessen und hierbei in schöne, citronengelbe Blättchen übergingen.

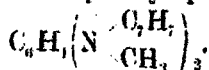
0,1440 Grm. Substanz lieferten 21,5 Ccm. N bei 21,3° und 722 Mm. Barometerstand.

	Berechnet:	Gefunden:
Stickstoff	16,1%	16,08 %.

Der Dinitrosokörper schmilzt unter Zersetzung bei 152°. Von Weingeist und Benzol wird er in der Kälte nur wenig, auch beim Erwärmen nicht gerade leicht gelöst, aber doch reichlicher als die Base. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn prachtvoll blan auf.



Dimethylderivat des Di-p-tolyl-p-phenylendiamins:



Wir verfahren bei der Darstellung obiger Verbindung genau so wie bei derjenigen des isomeren Derivats von ditolylirten m-Phenylendiamin. Die Röhren enthielten, ausser krystallinischem, gelblich gefärbtem Jodkalium, eine nadelig krystallinische, braune Masse. Die Masse wurde mit Wasser, dann mit Weingeist abgespült, hierauf in warmem Benzol gelöst, worauf wir zur dunklen Lösung so lange Petroläther oder besser noch Alkohol setzten, als eine braune, flockige Fällung noch stattfand. Das schwach gefärbte Filtrat davon schied beim Erkalten nahezu ungefärbte, breite, verzifzte Nadeln ab, welche durch Umkrystallisiren völlig farblos erhalten wurden. Sie schmolzen bei constant 153°.

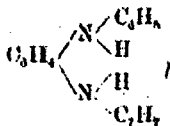
Die Analyse stimmte auf oben angeführte Formel.

0,2097 Grm. Substanz lieferten 0,1509 Grm. H<sub>2</sub>O u. 0,6406 Grm. CO<sub>2</sub>.

	Berechnet:		Gefunden:
C <sub>22</sub>	264	83,54	83,31 %
H <sub>24</sub>	24	7,60	7,08 „
N <sub>2</sub>	28	8,86	—
	316	100,00	

### Versuche zur Darstellung des Phenyl-p-tolyl-p-phenylendiamins.

Wie Versuche des Herrn Calm zeigen, entsteht durch Einwirkung von p-Toluidin auf das p-Oxydiphenylamin nicht das a priori zu erwartende Phenyl-p-tolyl-p-phenylendiamin



sondern eine Mischung von Diphenyl-p-phenylendiamin und Di-p-tolyl-p-phenylendiamin. Immerhin hatte es Interesse festzustellen, ob sich das Phenyl-p-tolyl-p-phenylendiamin nicht auf anderem Wege, nämlich aus dem p-Oxyphenyl-p-tolylamin mit Anilin darstellen lasse.

p-Oxyphenyl-p-tolylamin wurde mit dem je doppelten

Gewichte Anilin und einer Chlorcalcium-Chlorzinkmischung (drei Theile Chlorcalcium und einen Theil Chlorzink) 18 Stunden lang auf  $220^{\circ}$  erhitzt. Der Röhreninhalt bestand, abgesehen von den unorganischen Theilen, aus einer schwarz-violetten, an den Rändern grünlichen, besonders an der Oberfläche deutlich krystallinischen Substanz. Wir haben die ganze Masse mit Eisessig erhitzt und die erhaltene schwarzblaue Lösung, um vorhandene Diamine abzuscheiden, in stark überschüssiges Wasser gegossen. In der That entstand ein sehr reichlicher Niederschlag aus grau-violetten Flocken. Der Niederschlag schrumpfte stark beim Auskochen mit Lauge (behufs Entfernung allenfalls noch vorhandener Oxybase), wurde schwarz und körnig krystallinisch. Beim Digeriren und Waschen obiger Substanz mit etwas Weingeist ging reichlich Farbstoff in Lösung und hinterließ ein nur noch hellgraubrauner Rückstand.

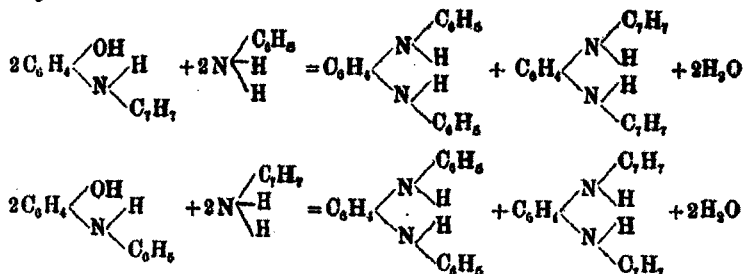
Diesen Rückstand haben wir in viel kochendem Alkohol gelöst. Aus der erkaltenden Lösung schossen nahezu weisse Krystallblätter an, welche beim Umkrystallisiren rein weiss wurden, übrigens bei  $182^{\circ}$  schmolzen und in Schwefelsäurelösung mit etwas Salpetersäure die das Di-p-tolyl-p-phenyldiamin kennzeichnende Blaufärbung lieferten.

Das Filtrat von der ersten blätterigen Krystallisation schied, stark eingedampft, körnige Bildungen aus; sie gingen bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig in Blättchen über (daneben noch körnige Ausscheidung), welche bei  $150^{\circ}$  schmolzen, auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure und etwas Salpetersäure eine kirsch- bis fuchsinrothe Färbung zeigten und hiernach zuverlässig das schon von Calm dargestellte Diphenyl-p-phenyldiamin waren.

Bei einem zweiten Versuche liessen wir auf die Mischung von p-Oxyphenyl-p-tolylamin und Anilin statt Chlorcalcium und Chlorzink nur Chlorzink allein einwirken, aber das Ergebniss war kein anderes.

Das p-Oxyphenyl-tolylamin reagirt nach diesen Resultaten mit Anilin unter bleibender Bildung nicht von Phenyl-p-tolyl-p-phenyldiamin, sondern Diphenyl-p-phenyldiamin und Di-p-tolyl-p-phenyldiamin, und werden also dieselben

Produkte erhalten, wie aus dem p-Oxydiphenylamin mit p-Toluidin:



Keinen besseren Erfolg als die Versuche, das Phenyl-p-tolyl-p-phenylendiamin darzustellen, hatten solche zur Gewinnung des o-Tolyl-p-tolyl-p-phenylendiamins aus dem p-Oxyphenyl-p-tolylamin mit o-Toluidin. Wir verfahren übrigens in jeder Einzelheit ganz ebenso wie bei der ersten Untersuchung.

Der organische Theil des Produkts bestand aus einer dunklen, an den Rändern rothen bis rothbraunen, vorwaltend nadelig krystallinischen Masse.

Die Masse wurde, nach vorherigem Extrahiren mit Salzsäure und Lauge, aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Zuerst schoss auch hier in glänzenden Krystallblättern das wenig lösliche Di-p-tolyl-p-phenylendiamin an (Schmelzpunkt 182°; Blaufärbung in Schwefelsäurelösung durch Salpetersäure); die Mutterlauge lieferten weniger gut charakterisirte Substanz, welche aber bei wiederholtem Umkrystallisiren aus einer Mischung von Alkohol und Eisessig in constant bei 134° schmelzende Blättchen übergang.

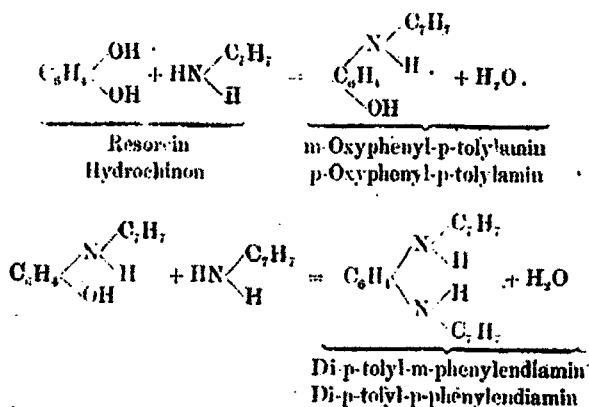
Durch etwas Salpetersäure färbt sich die in Schwefelsäure gelöste Verbindung intensiv blauviolett, völlig so, wie das von Herrn Philip im hiesigen Laboratorium dargestellte Di-o-tolyl-p-phenylendiamin (aus Hydrochinon und o-Toluidin), welches mit obiger Verbindung bis an seinen um 1° höher gelegenen Schmelzpunkt (135°) auch sonst durchaus harmonisirt. Ohne Zweifel ist das etwas leichtere Schmelzen unseres Präparats auf irgendwelche spurweise Verunreinigung zurückzuführen.

Also entstehen beim Erhitzen des p-Oxyphenyl-p-tolylamins auch mit o-Toluidin, an Stelle des erwarteten gemischten Amins, zwei (relativ) einfache Basen, das Di-p-tolyl-p-phenylendiamin und Di-o-tolyl-p-phenylendiamin.

### Zusammenfassung.

Resorcin und Hydrochinon reagiren mit p-Toluidin in ganz analoger Weise, wie unter gleichen Umständen mit dem Anilin. Werden diese Dioxybenzole mit p-Toluidin und Chlorcalcium auf 260°–270° erhitzt, so entsteht viel Meta-, resp. Paraoxyphenyl-p-tolylamin, dagegen wenig ditolylirtes Meta-, resp. Paraphenylendiamin.

Offenbar erfolgen diese Metamorphosen im Sinne nachstehender Gleichungen:



Die Ausbeute an m-Oxyphenyl-p-tolylamin betrug gegen 60% diejenige an der isomeren p-Oxy-p-Verbindung nahezu 80% der berechneten Menge.

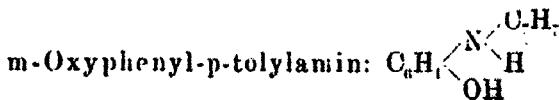
Resorcin und Hydrochinon treten mit dem p-Toluidin auch direct, beim anhaltenden Erhitzen auf 300°, in Wechselwirkung unter ganz überwiegender Bildung der Oxyamine.

Wo es auf die Gewinnung speciell der Diamine ankommt, wird vortheilhaft nicht Chlorcalcium allein, sondern eine Mischung von Chlorcalcium mit Chlorzink oder ausschliess-

lich Chlorzink angewandt. Im letzten Falle ist eine Temperatur von 220°, im vorletzten eine solche von 240° nicht zu überschreiten, weil sonst viel unerquickliche Substanz entsteht. (Ausbeute an Ditolyl-*m*-phenylendiamin gegen 50%, an dem isomeren Parakörper gegen 80% des möglichen Betrages.)

Die zwei Oxyphenyltolylamine verhalten sich zugleich wie einwerthige Phenole und schwache einsäurige Basen, die ditolylirten Phenylendiamine ausschliesslich wie schwache zweisäurige Basen.

Durch Zinkstaub bei schwacher Glühhitze werden beide Oxyphenyltolylamine übereinstimmend zu Phenyl-*p*-tolylamin reducirt.



Krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln bis kurzen Prismen, schmilzt bei 91°—92° und siedet unzersetzt bei 350°. Löst sich leicht in Weingeist, Aether, Benzol, Aceton u. s. w., aber wenig in Petroläther.

Dargestellte Derivate:		Schmelzpunkt
Salzsaures Salz	$C_{13}H_{13}NO \cdot HCl$	
Formylverbindung	$C_{13}H_{12}(CHO)NO$	145°
Dibenzoylverbindung	$C_{13}H_{11}(C_7H_5O)_2NO$	106°
Dinitrodibenzoylverb.	$C_{13}H_9(NO_2)_2(C_7H_3O)_2NO$	110°
Nitrosoverbindung	$C_{13}H_{12}(NO)NO$	105°
		Siedepunkt
Diäthylverbindung	$C_{13}H_{11}(C_2H_5)_2NO$	340°



Bildet lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 137°. Destillirt nicht ohne Zersetzung. Wird von Weingeist, Benzol und Eisessig in der Kälte wenig, beim Erwärmen reichlich gelöst. Dargestellt wurden:

		Schmelzpunkt
Salzsäureverbindung	$C_{20}H_{20}N_2 \cdot 2HCl$	—
Diacetylverbindung	$C_{20}H_{18}(C_2H_3O)_2N_2$	176°

240 Hatschek u. Zega: Ueber Einw. v. Paratoluidin etc.

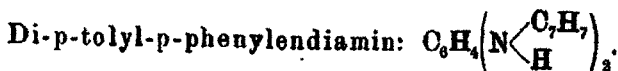
		Schmelzpunkt
Dibenzoylverbindung	$C_{20}H_{18}(C_7H_5O)_2N_2$	152°
Dinitrosoverbindung	$C_{20}H_{18}(NO)_2N_2$	gegen 150°
		Siedepunkt
Dimethylderivat	$C_{20}H_{18}(CH_3)_2N_2$	398°—400°.



Krystallisirt in weissen, glänzenden Blättchen, schmilzt bei 122°, siedet zwischen 350° und 360°. Ist in kaltem Alkohol und Benzol, auch in heissem Eisessig reichlich löslich, wenig in kaltem.

Dargestellte Derivate.

		Schmelzpunkt
Salzsaures Salz	$C_{13}H_{13}NO \cdot HCl$	—
Diacetylverbindung	$C_{13}H_{11}(C_2H_3O)_2NO$	101°
Dibenzoylverbindung	$C_{13}H_{11}(C_7H_5O)_2NO$	169°
Nitrosoverbindung	$C_{13}H_{13}(NO)NO$	130°
		Siedepunkt
Dimethylderivat	$C_{13}H_{11}(OH_3)_2NO$	330°
Diäthylderivat	$C_{13}H_{11}(C_2H_5)_2NO$	340°



Krystallisirt aus Benzol oder Alkohol in silberglänzenden, farblosen Blättern. Schmelzpunkt 182°. Löst sich sehr wenig in kaltem Alkohol, Benzol, Eisessig, reichlicher in den warmen Flüssigkeiten, besonders in Benzol, ist fast unlöslich in Petroläther.

Dargestellte Derivate.

		Schmelzpunkt
Salzsäureverbindung	$C_{20}H_{20}N_2 \cdot 2HCl$	—
Diacetylverbindung	$C_{20}H_{18}(C_2H_3O)_2N_2$	172°—173°
Dibenzoylverbindung	$C_{20}H_{18}(C_7H_5O)_2N_2$	222°
Dinitrosoverbindung	$C_{30}H_{18}(NO)_2N_2$	151°
Dimethylverbindung	$C_{20}H_{18}(CH_3)_2N_2$	154°

Beim Erhitzen des p-Oxyphenyl-p-tolylamins mit Anilin oder mit o-Toluidin und Chlorzink plus Chlorcalcium ent-

## Stohmann: Calorimetrische Untersuchungen. 241

standen nicht gemischte Diamine, sondern je zwei einfache Basen, nämlich: einerseits Diphenyl-p-phenylendiamin und Di-p-tolyl-p-phenylendiamin, anderseits letzteres Diamin neben Di-o-tolyl-p-phenylendiamin.

Die weitere Untersuchung der Reactionsverhältnisse und Derivate des gut charakterisirten und leicht zugänglichen Di-p-tolyl-p-phenylendiamins bietet ohne Zweifel manches Interesse und soll darüber später berichtet werden.

Universität Zürich, Laboratorium des Herrn Prof. V. Merz.

---

## Calorimetrische Untersuchungen;

von

**F. Stohmann.**

Sechste Abhandlung.

**Ueber den Wärmewerth des Benzols;**

von

**F. Stohmann, P. Rodatz und H. Herzberg.**

Die Verbrennungswärme des Benzols ist bereits früher von Berthelot<sup>1)</sup> und von Thomsen<sup>2)</sup> bestimmt worden. Ersterer leitete aus seinen Ermittlungen die Verbrennungswärme des Benzoldampfes zu 783,2 cal., oder die des flüssigen Benzols zu 776 000 cal. ab. Nach Thomsens neuester Publication ist dagegen die Verbrennungswärme für Benzoldampf von 18° 799 350 cal. oder für flüssiges Benzol 791 870 cal.

Bei dem weiten Auseinandergehen der Zahlen dieser beiden Beobachter erschien es geboten, neue Bestimmungen vorzunehmen, und zwar um so mehr, als wir beabsichtigen, die Verbrennungswärme des Benzols als Ausgangspunkt für eine ganze Reihe von thermochemischen Beziehungen zu nehmen.

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [5] 23, 193.

<sup>2)</sup> Thermochemische Untersuchungen 4, 59.

Selbstverständlich kann die Verbrennungswärme des Benzols nur durch Verbrennen in freiem Sauerstoff ausgeführt werden. Unser Calorimeter, Nr. V, haben wir, im Wesentlichen nach den Angaben von Berthelot und Louguine<sup>1)</sup>, von F. Hegershoff hier construiren lassen und sind dem Mitinhaber dieser Firma Herrn Meissner für die grosse Sorgfalt, welche er dieser Arbeit widmete, und für die Mittheilung mancher glücklichen Idee zu grossem Danke verpflichtet. Indem eine eingehende Beschreibung des Calorimeters einer späteren Abhandlung vorbehalten wird, seien hier nur die erforderlichen Angaben über die Ermittlung seines Wasserwerthes und über die Justirung des Thermometers gemacht.

**Wasserwerth des Calorimeters.** Der Wasserwerth des Calorimeters wurde nach den beiden zulässigen Methoden ermittelt, durch Berechnung aus der specifischen Wärme seiner Bestandtheile und nach der Mischungsmethode.

a) Berechnung des Wasserwerthes nach den Bestandtheilen.

Der Wasserbehälter sammt dem Berthelot'schen Quirl ist aus dünnem, auf beiden Seiten mit Silber plattirtem, Kupferblech angefertigt. Nach der Analyse besteht das Blech aus 97,27 % Kupfer und 2,73 % Silber. Aus der specifischen Wärme des Kupfers und des Silbers berechnet sich die des Bleches zu 0,093. Das Gewicht des Bleches beträgt 310,8 Grm., folglich sein Wasserwerth . . . . . 28,90 Grm.

Die die Schaufeln des Quirls verbindenden hohlen Stäbe bestehen aus Neusilber. Dieselben wiegen, soweit sie in das Wasser eintauchen, 68,6 Grm. Für aus 50 % Kupfer, 25 % Zink und 25 % Nickel bestehendes Neusilber berechnet sich die specifische Wärme 0,097, folglich ist der Wasserwerth dieser Theile . . . . . 6,36 Grm.

An Messingtheilen sind vorhanden 64,15 Grm. Für eine Legirung von 75 % Kupfer und 25 % Zink berechnet sich die specifische Wärme zu 0,0955, folglich der Wasserwerth der Messingtheile . . . 6,13 Grm.

Die Verbrennungskammer ist der von Berthelot angegebenen nachgebildet. Sie besteht aber nicht, wie diese, ganz aus Glas, sondern nur in ihrem oberen Theile, während der untere Theil aus dünnem Neusilberblech gedreht und mit dem gut eingepassten oberen Theil durch eine ganz feine Firnissschicht dicht schliessend verbunden ist. Vom unteren Theile zweigt sich ein dünnes, aus Neusilber gefertigtes, um die Kammer gewickeltes, 8 M. langes Rohr ab, in welchem die

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. [5] 27, 347.



Gase ihre Wärme an das umspülende Wasser abgeben. Der die Kammer verschliessende Stöpsel, der an einem daran befestigten, feinen Drahte das Lämpchen trägt, ist aus Glas hohl geblasen und in den Hals eingeschliffen. Das Metallgewicht der Kammer beträgt 103 Grm., das Glasgewicht 59,75 Grm. Die spezifische Wärme des Glases ist nach unseren früheren Bestimmungen <sup>1)</sup> bei Lufttemperatur 0,1807. Folglich beträgt der Wasserwerth der Verbrennungskammer . . . 19,70 Grm.

Das hier benutzte Thermometer 8a enthält 92,5 Grm. Quecksilber, dessen spezifische Wärme 0,033, seine Glasblase wiegt 42,5 Grm. Von letzterer taucht aber nur der dritte Theil in das Wasser ein. Es sind also 14,2 Grm. Glas in Rechnung zu setzen. Der Wasserwerth des Thermometers ist daher . . . . . 3,64 Grm.

Der Wasserwerth des ganzen Calorimeters setzt sich daher aus obigen Theilen zusammen:

Plattirtes Kupferblech	28,90 Grm.	Wasserwerth
Neusilberne Stäbe . .	6,36	„
Messing . . . . .	6,18	„
Verbrennungskammer	19,70	„
Thermometer . . . .	3,64	„

Im Ganzen . . . . . 64,78 Grm. Wasserwerth.

### b) Ermittlung des Wasserwerthes nach der Mischungsmethode.

Erster Versuch. Das Gewicht des Gefässes mit dem zur Erwärmung des Calorimeters bestimmten Wasser betrug 3855,4 Grm., nach der Entleerung wog das Gefäss 1254,5 Grm., zur Erwärmung des Calorimeters sind demnach verwandt 2100,9 Grm. Wasser.

Um eine Correction für die Grösse der Abkühlung zu finden, welche das Wasser während der Dauer des Umgießens aus dem Gefässe in das Calorimeter erleidet, blieb das Wasser, nachdem die Temperatur desselben ermittelt war, mit eingesenktem Thermometer genau 10 Minuten lang stehen. Die Anfangstemperatur war 118,9 pp., die Endtemperatur 602,9 pp., für 10 Minuten betrug daher die Abkühlung 15,4 pp., oder pro Minute 1,54 pp. Das unmittelbar nach dem Ablesen dieser Temperatur erfolgende Umgiessen in das Calorimeter dauerte 10 Secunden oder 0,67 Minute. Folglich erkaltete das Wasser während dieser Zeit um 1,03 pp.

Das Calorimeter war mit allen seinen Theilen, wie für einen wirklichen Verbrennungsversuch, hergerichtet und blieb längere Zeit stehen, um seine Temperatur mit der der Luft sich völlig ausgleichen zu lassen. Das in demselben befindliche Thermometer zeigte 163,0 pp. Unmittelbar nach dem Eingiessen des Wassers wurde die Arretirung des Uhr-

<sup>1)</sup> Dies Journ. [2] 32, 85.

## 244 Stohmann, Rodatz u. Herzberg: Ueber den

werkes, durch welches der Berthelot'sche Quirl bewegt wird, gelöst, um eine gründliche Durchmischung des Wassers herbeizuführen.

Genau 4 Minuten nach Beginn des Eingiessens des Wassers wurde die Temperatur des im Calorimeter befindlichen Wassers ermittelt, da, bei dem guten Wärmeleitungsvermögen der Materialien, während dieser Zeit ein Temperaturengleich zwischen dem Wasser und den Bestandtheilen des Calorimeters erfolgt sein musste. Die Temperatur betrug dann 585,4 pp. Das Calorimeter war daher durch das Eingiessen des Wassers von 163,0 auf 585,4 pp. oder um 422,4 pp. erwärmt und das Wasser war von 602,9 auf 585,4 pp. oder um 17,5 pp. abgekühlt worden. Dieser Wärmeverlust des Wassers ist aber nicht ausschliesslich zur Erwärmung des Calorimeters verwandt, sondern es hat während der 4 Minuten, welche vom Beginn des Ausgiessens bis zum Ablesen des Thermometers verstrichen sind, ein doppelter Wärmeverlust durch Ausstrahlung stattgefunden. Der erste, welcher während des Ausgiessens erfolgte, ist seiner Grösse nach schon ermittelt, er beträgt für die Dauer des Ausgiessens von 0,67 Minuten 1,08 pp. Der zweite Wärmeverlust erfolgt dadurch, dass das wärmere Calorimetergefäss vom Moment des beendigten Ausgiessens bis zum Moment der Ablesung des Thermometers, also während 3,33 Minuten Wärme an seine Umgebung abgab.

Um diesen Wärmeverlust zu ermitteln, wurde, genau 8 Minuten nach der ersten Ablesung, eine zweite Ablesung des Thermometers vorgenommen. In dieser Zeit, während welcher das Rührwerk in beständiger Bewegung erhalten wurde, war das Thermometer von 585,4 auf 577,1 pp., also um 8,3 pp. gesunken. In der Minute hatte daher das Calorimeter einen Wärmeverlust von 1,04 pp. erfahren, oder während der 3,33 Minuten, welche hier in Betracht kommen, einen solchen von 3,46 pp.

Von dem Wärmeverlust des Wassers, welcher 17,5 pp. betragen hatte, waren daher  $17,5 - (1,08 + 3,46) = 13,01$  pp. an das Calorimeter übertragen. Die Wassermasse betrug nach obigem 2100,9 Grm., die Erwärmung des Calorimeters 422,4 pp. Demnach ist der Wasserwerth

$$\frac{2100,9 \times 13,01}{422,4} = 64,7.$$

Zweiter Versuch. Die Ausführung war genau wie beim ersten Versuch. Es kann daher eine blosser Angabe der Daten genügen. Wassermenge 2066,9 Grm.

Temperatur Anfangs . . . . .	697,8 pp.
„ nach 10 Minuten . . . . .	680,9 „
Abkühlung während 10 Minuten	16,9 pp.

Dauer des Eingiessens 0,5 Minute. Correction 0,5 . 1,69 = 0,85 pp.	
Temperatur des Wassers 4 Minuten nach dem Eingiessen	659,8 pp.
„ „ leeren Calorimeters . . . . .	188,0 „
Temperaturzunahme des Calorimeters . . . . .	476,8 pp.

Temperatur des Wassers vor dem Eingiessen . . . . .	680,9	pp.
"    "    "    4 Minuten nach dem Eingiessen	659,8	"
Temperaturdifferenz des Wassers . . . . .	21,1	pp.
Temperatur des Wassers 4 Minuten nach dem Eingiessen	659,8	pp.
"    "    "    12 "    "    "    "    "	648,9	"
Abkühlung während 8 Minuten . . . . .	10,9	pp.
"    "    8,5 "    . . . . .	4,76	pp.

An das Calorimeter übertragen  $21,1 - (0,85 + 4,76) = 15,49$  pp.  
Demnach ist der Wasserwerth

$$\frac{2066,9 \times 15,49}{476,8} = 67,2.$$

Der Durchschnitt beider Versuche ergibt den Wasserwerth zu 65,95 Grm. Diese Zahl weicht von der durch die Rechnung gefundenen 64,73 Grm. sehr wenig ab. Das Mittel dieser Beobachtungen, oder 65,84 nehmen wir als den Wasserwerth unseres Calorimeters an.

**Justirung des Thermometers.** Das hier benutzte Thermometer 8a ist im Mai 1884 angefertigt. Die Justirung erfolgte am 28. November 1885. Das cylindrische Quecksilbergefäss des Thermometers ist 72 Mm. lang und 7 Mm. weit, es enthält, wie oben schon angegeben, 32,5 Grm. Quecksilber. Die Scala desselben ist in halbe Millimeter (pp.) getheilt. Die Justirung geschah mittelst unseres Normalthermometers, dessen Correctionswerthe früher erörtert worden sind.<sup>1)</sup> Die Vergleichung beider Thermometer erfolgte nach Regnaults Methode. Bei der Ausführung dieser Methode werden beide Thermometer dicht neben einander in ein grosses mit Wasser gefülltes Gefäss gesenkt. Die Temperatur der Wasserfüllung wird um etwa zwei Grade höher oder tiefer, als die der umgebenden Luft gewählt. Ist das Wasser wärmer als die Luft, so werden beide Thermometer ein langsames Sinken des Quecksilberstandes zeigen, und wenn man dann in regelmässigen Zeitintervallen, von 3 zu 3 Minuten, eine Ablesung vornimmt, so ergibt der Durchschnitt sämmtlicher Ablesungen die einander correspondirenden Werthe beider Thermometer. Ist eine Beobachtungsreihe bei sinkender Quecksilbersäule ausgeführt, so lässt man gleich darauf eine

<sup>1)</sup> Das. [2] 22, 7.

zweite folgen, bei welcher die Temperatur der Umgebung höher als die des Wassers ist, wobei also bei demselben Scalenabschnitt ein Ansteigen des Quecksilbers erfolgt. Bei der Benutzung der Thermometer mit sehr feiner Capillare muss vor jeder Ablesung eine geringe Erschütterung des Instrumentes erfolgen, um die Adhäsion des Quecksilbers an den Capillarwandungen zu überwinden. Durch das Unterlassen dieser Vorsichtsmassregel können erhebliche Fehler herbeigeführt werden. Dass hier, wie überall, alle Ablesungen mittelst scharfer Loupen vorgenommen werden müssen, braucht nicht erwähnt zu werden; dagegen haben wir von der Verwendung des Kathetometers bislang Abstand genommen, da dasselbe uns keine Vortheile zu bieten scheint. Die Ablesung des Thermometers aus weiter Entfernung kann nur den Zweck haben, das Instrument vor der Wärmestrahlung des Beobachters zu bewahren. Unsere Wärmemessungen, auch die Justirung der Thermometer, werden in dem Calorimeter ausgeführt, dessen Wassergefäss durch eine doppelte Luftschicht isolirt und ausserdem mit einem Mantel umgeben ist, in welchem sich etwa 40 Lit. Wasser befinden. Hier kann daher von einer Uebertragung der Wärme vom Beobachter auf das Thermometer keine Rede sein. Ausserdem ist eine Annäherung des Beobachters an das Calorimeter wegen der nothwendigen Erschütterungen des Thermometers nicht zu umgehen.

Um ein Beispiel für die Fixirung der einzelnen Punkte der Thermometer zu geben, sei hier nur je eine Beobachtungsreihe mit steigendem und fallendem Quecksilber mitgetheilt.

Thermometer		Thermometer	
8a	Normal	8a	Normal
36,1	13,645	41,0	13,720
36,6	13,652	41,6	13,725
37,1	13,658	42,0	13,730
37,6	13,668	42,5	13,735
38,0	13,677	43,0	13,740
38,5	13,685	43,5	13,745
39,0	13,693	44,1	13,753
39,6	13,700	44,5	13,760
40,0	13,706	45,0	13,770
40,5	13,712	45,5	13,778
		Mittel	40,75    13,713

Thermometer		Sinkend	Thermometer	
8a	Normal		8a	Normal
45,3	13,800		40,0	13,716
44,5	13,790		39,5	13,707
44,0	13,780		39,0	13,700
43,5	13,775		38,5	13,692
43,0	13,763		38,0	13,688
42,5	13,750		37,5	13,680
41,8	13,742		37,0	13,673
41,3	13,736		36,5	13,668
40,9	13,730		36,0	13,660
40,4	13,723		35,5	13,653
		Mittel	40,23	13,721

Als Mittel beider Beobachtungsreihen ergibt sich 40,50 pp. = 13,717°. Nach der Correctionstabelle des Normalthermometers sind 13,717° = 13,630°.

Durch weitere, auf gleiche Weise ausgeführte, Bestimmungen wurden folgende Punkte des Thermometers fixirt:

- |                        |                        |
|------------------------|------------------------|
| 1. 40,50 pp. = 13,630° | 4. 38,75 pp. = 13,627° |
| 2. 350,51 „ = 17,848°  | 5. 349,75 „ = 17,858°  |
| 3. 657,00 „ = 22,040°  | 6. 654,25 „ = 22,013°  |

Durch Combination von je zwei dieser Beobachtungen lässt sich der Werth für jeden Scalentheil des Thermometers auf einfachste Weise ableiten, denn:

- |   |
|---|
| 1. 350,51 pp. - 40,50 pp. = 17,848° - 13,630° |
| 2. 657,00 „ - 350,51 „ = 22,040° - 17,848°    |
| 3. 349,75 „ - 38,75 „ = 17,858° - 13,627°     |
| 4. 644,25 „ - 349,75 „ = 22,013° - 17,858°    |

Es ergibt sich daher für 100 pp. nach:

- |            |            |
|------------|------------|
| 1. 1,3606° | 3. 1,3601° |
| 2. 1,3677° | 4. 1,3645° |

Mittel 100 pp. = 1,3632°

Um bei unseren Berechnungen mit einfachen Zahlen operiren zu können, passen wir die Wasserfüllung unseres Calorimeters der Thermometerscala an. Der Wasserwerth des Calorimeters ist nach obigem 65,34, dessen zweite Decimale bedeutungslos ist. Fügen wir hierzu 21,5,4 Grm. Wasser, so ist der Wasserwerth des gefüllten Calorimeters 2200,7 Grm. und bei dieser Füllung entspricht jeder Scalentheil unseres Thermometers genau 30 Cal., denn:

$$2200,7 \times 0,013632 = 29,9999424 \text{ Cal.}$$

## Zur Methode der Verbrennung in freiem Sauerstoff.

Die kohlenstoffreichen Verbindungen lassen sich ungemein schwer in Sauerstoff verbrennen. Für jede einzelne muss durch Vorversuche eine besondere Form des Glaslämpchens ausfindig gemacht werden, es muss die ihrer Beschaffenheit entsprechende Stärke und Länge des Asbestdochtes ausprobirt werden, da niemals eine gleichmässige Verbrennung eintritt, wenn nicht die jeder einzelnen Substanz eigenthümlichen Bedingungen voll und ganz erfüllt sind. Ist dies nicht der Fall, so tritt entweder Russbildung ein, oder es scheidet sich an der Brennöffnung des Lämpchens Kohlenstoff ab, oder es kann die Flamme plötzlich verlöschen. Bei flüchtigen Substanzen kommt noch hinzu, dass beim Warmwerden des Lämpchens sich Dämpfe bilden, von denen ein Theil unverbrannt entweicht und dann bei der Vermischung mit dem Sauerstoff zu Explosionen Veranlassung geben kann. Letzterem lässt sich allerdings leicht vorbeugen, indem eine geringe Menge des Calorimeterwassers in die Verbrennungskammer gebracht, und der untere Theil des Lämpchens in dieses eingetaucht wird. Durch diese, auch von Louguine befolgte, Vorsichtsmaßregel wird die Wärme genügend rasch abgeleitet, namentlich bei unserer, unten aus dünnem Neusilberblech gedrehten, Verbrennungskammer, so dass eine Erwärmung der Lampe und Verflüchtigung ihres Inhaltes nicht vorkommen kann. Alle übrigen Bedingungen müssen von Fall zu Fall ausprobirt werden. Als allgemeingültig lässt sich nur folgendes angeben:

Je flüchtiger die zu verbrennende Substanz ist, um so länger muss der Hals des Glaslämpchen gewählt werden, um so viel feiner muss der bis zum Boden reichende Docht sein, und es darf der Docht nie aus der Brennöffnung hervorragen.

Bei schwer flüchtigen, dickflüssigen, oder während der Verbrennung erst schmelzenden Substanzen ist dagegen der Hals des Lämpchens kurz zu halten, der Asbestdocht kann etwas stärker genommen werden. Die äussere Abkühlung des Lämpchens ist zu unterlassen, es kann sogar zweckmässig sein, durch Einführung von einem oder zwei feinen Platin-

drähten in den Docht, eine Wärmeübertragung von der Flamme zu der zu verbrennenden Substanz zu bewirken.

Als gültig können nur solche Bestimmungen betrachtet werden, bei denen die Verbrennung von Anfang bis zum Leerwerden des Lämpchens normal erfolgt, bei denen weder im Verbrennungsraum, noch an der Watte in der Kugel des Chlorcalciumrohres, eine Spur von Russ sich zeigt; bei denen an der Oeffnung des Lämpchens kein Kohlenstoff sich abgeschieden hat, und bei denen endlich die aus der gefundenen Kohlensäure berechnete Menge der verbrannten Substanz mit der aus dem Gewichtsverlust des Lämpchens ermittelten bis auf wenige Milligramm übereinstimmt. Eine absolute Uebereinstimmung ist hier nicht möglich, weil das Lämpchen brennend in das Calorimeter eingeführt werden muss, und daher eine geringe Menge der Substanz ausserhalb der Verbrennungskammer verbrennt. Durch geschicktes Manipuliren ist der hierdurch entstehende Verlust auf ein Minimum herabzubringen. Da dieser Verlust aber unvermeidlich ist, so ist nicht die durch Wägung ermittelte Menge der Substanz, sondern die aus der gefundenen Menge der Kohlensäure abgeleitete der weiteren Berechnung zu Grunde zu legen. Die Wägung des Lämpchens vor und nach der Verbrennung erfolgt nur, um eine Controle für den Versuch zu haben. Um während der Wägung eine Verdunstung der Substanz zu verhüten, wird das Lämpchen in ein Glasrohr eingeschoben; der Stöpsel der Verbrennungskammer, an dem das Lämpchen hängt, dient dabei als Verschluss des Glasrohrs. Letzteres ist von einem Platindraht umschlungen und wird an einer Oese des Drahtes senkrecht in die Wage gehängt. In dem Rohre eingeschlossen wird das Lämpchen von der Wage zum Calorimeter und von diesem zurücktransportirt.

Bei der Bereitung des zur Verbrennung dienenden Sauerstoffs ist auf einen bislang nicht bekannten Umstand Rücksicht zu nehmen. Der durch Erhitzen von Kaliumchlorat mit Braunstein gewonnene Sauerstoff kann unter gewissen Bedingungen Kohlenoxyd enthalten. Wir wurden hierauf gleich bei unseren ersten Verbrennungen aufmerksam gemacht,

indem wir in den Verbrennungsproducten von reiner Butter-säure regelmässig in den Absorptionsapparaten mehr Kohlen-säure fanden, als nach der Zusammensetzung der Substanz hätte gebildet werden können. Als nun ein Strom von sorg-fältig von Kohlensäure befreitem, trockenem Sauerstoff durch das leere Calorimeter geleitet wurde, zeigten die mit der Verbrennungskammer unmittelbar verbundenen Absorptions-apparate keine nennenswerthe Gewichtsveränderung, während der aus diesen austretende Sauerstoff, nachdem er über glühendes Kupferoxyd geleitet war, unzweifelhaft Kohlen-säure quantitativ nachweisen liess. Bei Verwendung von 8 Lit. Sauerstoff nahm das Natronkalkrohr, welches nach einem Chlorcalciumrohr dem Kupferoxydrohr angefügt war, um 0,0255 Grm. zu. Die Quelle des Kohlenoxyds ist höchst wahrscheinlich auf das Vorkommen von organischer Substanz im Braunstein zurückzuführen, denn wenn der Braunstein vor seiner Verwendung scharf und andauernd ausgeglüht wird, so liefert er Sauerstoff, der jenes Verhalten nicht mehr zeigt. Durch die Verunreinigung des Sauerstoffs mit Kohlen-oxyd ist offenbar die oft beobachtete Erscheinung erklärt, dass man bei der Elementaranalyse von Kohlenwasserstoffen Zahlen findet, deren Summe über 100 hinausgeht.

Der sorgfältig von Kohlensäure und Wasserdampf be-freite Sauerstoff wird vor seinem Eintritt in die Verbrennungs-kammer auf genau bekannte, sehr annähernd bei 17° liegende, Temperatur gebracht. Er strömt zu diesem Behufe durch ein etwa 3 M. langes, enges Rohr von Neusilber, welches zu einer Spirale aufgerollt, in einem mit schlechten Wärme-leitern umgebenen, mit 2 Lit. Wasser gefüllten, unmittelbar neben dem Calorimeter stehenden Gefäss liegt.

Die Verbrennungsproducte gehen, sowie sie die Spirale der Verbrennungskammer verlassen, in die Absorptions-apparate. Diese, Serie A, bestehen zunächst aus drei aufeinander folgenden U-förmigen Chlorcalciumröhren und dann aus drei Röhren, welche mit Natronkalk gefüllt sind. Letzterer ist zu Sensamengrösse gekörnt. Bei dieser Feinheit absorbirt er die Kohlensäure mit solcher Begierde, dass fast die Gesamtmenge derselben im ersten Rohr zurück-



gehalten wird, während das Gewicht des dritten Rohres entweder ganz oder doch fast unverändert bleibt. Der Sicherheit halber wird das erste Rohr, obgleich sein Absorptionsvermögen bei weitem nicht erschöpft ist, nach jedem Versuch frisch gefüllt. Andererseits bietet der Natronkalk bei der angegebenen Korngrösse dem Durchtritt der Gase kein nennenswerthes Hinderniss. Die Chlorcalciumröhren werden vor und nach dem Versuch gewogen, aber nicht um die Menge des bei der Verbrennung gebildeten Wassers zu bestimmen, sondern um die Menge des in der Verbrennungskammer nicht condensirten Wassers zu ermitteln, dessen Dampfwärme in Rechnung zu stellen ist. Auf die Wägung des in der Verbrennungskammer und in der Spirale condensirten Wassers verzichten wir, da es kaum möglich sein würde, das der Kammer und der langen Spirale äusserlich anhängende Wasser durch Abtrocknen völlig zu entfernen. Die sechs Absorptionsröhren sind an einem horizontalen Stabe mittelst versilberter Drahtschlingen aufgehängt, und dieser wird von einer Klemme getragen, die durch Trieb und Zahnstange an einem Stativ auf- und abwärts bewegt werden kann. Letztere, von Louguinine angegebene, Einrichtung ist nöthig, um die mit der Verbrennungskammer verbundenen Absorptionsapparate gleichzeitig mit der Verbrennungskammer heben und senken zu können.

Aus den Absorptionsapparaten treten die Verbrennungsproducte in ein zum Glühen erhitztes Kupferoxydrohr und gelangen aus diesem in eine neue Serie (B) von Absorptionsapparaten. Die Anfügung der letzteren ist erforderlich, weil bei allen Verbrennungen Kohlenoxyd gebildet wird, und mitunter auch Wasserstoff unverbrannt bleibt. Die Grösse des Fehlers, welcher durch die Nichtberücksichtigung des Kohlenoxyds gemacht wird, haben wir in der unten folgenden Reihe von 12 Verbrennungen von Benzoldampf ermittelt. Derselbe beträgt durchschnittlich 754 cal. pro Gramm-Molekül oder 0,1 % der Gesamtwärme und fällt immer so aus, dass das Resultat um diesen Betrag zu hoch gefunden wird. Ist der dadurch bewirkte Fehler auch nicht gross, so lohnt es doch der Mühe, ihn zu vermeiden.

Das letzte Absorptionsrohr ist endlich mit einem Aspirator verbunden, dessen Ausflussgeschwindigkeit so regulirt wird, dass ein mit concentrirter Schwefelsäure gefülltes Manometer, welches in die Sauerstoffzuleitung vor der Verbrennungskammer eingeschaltet ist, nie einen Ueberdruck anzeigt. Der Druck soll in der Verbrennungskammer nie den der Atmosphäre übersteigen, da manche Körper, sobald sie unter geringem Ueberdruck verbrennen, Russbildung zeigen.

Um das Calorimeter vor der strahlenden Wärme des Ofens, in welchem das Kupferoxydrohr erhitzt wird, zu schützen, ist zwischen das letzte Natronkalkrohr der Serie A und den Verbrennungssofen ein kupferner Wasserbehälter von 75 Cm. Länge, 100 Cm. Höhe und 15 Cm. Breite eingeschaltet. Derselbe ist mit 112 Lit. Wasser gefüllt und ist so gestellt, dass die von dem Ofen in der Richtung zum Calorimeter ausgehenden Wärmestrahlen durch die 15 Cm. starke Wasserschicht passiren müssen und hier sicher absorbirt werden. Ein durch diesen Kasten geführtes Rohr leitet die Gase von den Absorptionsapparaten zum Kupferoxydrohr. Unzweifelhaft ist Louguinine's Verfahren, bei welchem die Verbrennung des Kohlenoxyds nicht in demselben Locale, sondern in einem zweiten, durch eine Mauer von dem ersten getrennten, Raume erfolgt, vollkommener als das unsrige. Die bauliche Einrichtung unseres Laboratoriums liess eine solche Anordnung nicht zu, doch gewährt unser Wasserkasten völlig genügenden Schutz vor jeder Wärmestrahlung. Andererseits bewirkt der Ofen, welcher das Kupferoxydrohr erhitzt, keine Veränderung der Temperatur des Raumes während der Dauer der Verbrennung, da derselbe genügend lange vor dem Beginn des Versuchs entzündet wird.

Der Raum, welcher ausschliesslich für die calorimetrischen Messungen dient, ist ein nach Norden gelegenes Zimmer von 8,44 M. Länge, 6,12 M. Breite und 4 M. Höhe. Es ist im Winter durch einen guten Füllofen heizbar; durch Ventilationsöffnungen ist, im Bedarfsfall, kalte Luft zuzuführen, so dass die Temperatur sich sehr constant auf 17° erhalten lässt. Direkte Wärmestrahlen vom Ofen können

das Calorimeter nicht treffen, da der oben erwähnte Wasserkasten sich zwischen beiden befindet.

Vor der Einleitung der Verbrennung wird die Temperatur des in dem Mantel des Calorimeters enthaltenen Wassers mit der der Luft gleich gemacht. Die Temperatur des in das Calorimetergefäß einzuwiegenden Wassers wird so regulirt, dass sie zu Anfang der Verbrennung um etwas geringer, und zu Ende der Verbrennung um etwas höher als die der umgebenden Luft ist. Der hierdurch bewirkten Erwärmung und Abkühlung wird auf gleich zu beschreibende Weise Rechnung getragen.

Sind alle Theile des Apparates zusammengestellt, so wird das Ableitungsrohr der Verbrennungskammer mit dem ersten Chlorcalciumrohr und das Zuleitungsrohr mit der oben erwähnten Schlange verbunden. Der Stöpel der Kammer, welcher das Lämpchen trägt, wird provisorisch durch einen Kautschukstöpel ersetzt, und nun die Kammer in das Calorimeterwasser versenkt und mit Sauerstoff gefüllt. Um die an einem Glasstabe befestigte und mit den übrigen Apparaten verbundene Kammer gleichmässig heben und senken zu können, ist der Glasstab durch einen horizontalen Messingarm mit einer Hülse verbunden, die durch Trieb und Zahnstange an einem über dem Calorimeter befindlichen Stativ verschiebbar ist.

Nach kurzem Verweilen der Verbrennungskammer in dem Calorimeterwasser beginnt der Vorversuch, durch welchen die durch die Umgebung bewirkte Erwärmung des Calorimeterwassers festgestellt wird. Nachdem das Uhrwerk, welches den Berthelot'schen Quirl treibt, ausgelöst und das Wasser im Calorimetergefäß durchmischt ist, wird die Temperatur  $r_1$  abgelesen. Nach Ablauf von genau 60 Sekunden wird die zweite Ablesung  $r_2$  gemacht und so fört 10 bis 15 Minuten lang, so dass man eine Reihe von Ablesungen  $r_1, r_2, r_3, \dots, r_n$  erhält.

Während dieser Zeit wird von einem Anderen das Gewicht des gefüllten Lämpchens ermittelt. Unmittelbar nach der Ablesung  $r_n$  wird die Verbrennungskammer soweit in die Höhe geschoben, bis der Hals derselben gerade aus

dem Wasser hervorrage, und das entzündete Lämpchen rasch eingesenkt, worauf die Kammer wieder unter das Niveau des Wassers gebracht wird. In möglichst unmittelbarer Aufeinanderfolge wird der Quirl wieder in Thätigkeit gesetzt, der Hahn am Sauerstoffbehälter so weit geöffnet, dass ein gleichmässiger Gasstrom in die Kammer tritt, der Abfluss hahn am Aspirator geregelt, bis das Manometer weder nach der einen noch nach der anderen Seite Druck zeigt, und die Anfangstemperatur der Verbrennung  $\vartheta_1$  bestimmt. Während der ganzen Dauer der Verbrennung wird von Minute zu Minute eine Ablesung des Thermometers gemacht und damit fortgefahren, bis nach dem Verlöschen des Lämpchens die letzten Temperaturdifferenzen ganz gleichmässig werden. Man erhält so eine zweite Reihe von Beobachtungen  $\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3, \dots, \vartheta_n$ .

Es erfolgt nun unter dem Einfluss der Umgebung eine Abkühlung des Calorimeterwassers, die wieder von Minute zu Minute am Thermometer verfolgt wird, bis die Differenzen ganz gleichmässig werden. Diese Beobachtungen des Nachversuchs bilden eine dritte Reihe  $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots, \tau_n$ .

Aus diesen drei Beobachtungsreihen wird nach der Methode von Regnault-Pfaundler<sup>1)</sup> die Grösse der Correction  $\Sigma \Delta t$  abgeleitet. Es ist:

$$\Sigma \Delta t = nv + \frac{v' - v}{t' - t} \left( \sum_1^{n-1} \vartheta r + \frac{\vartheta_n + \vartheta_1}{2} - n\tau \right).$$

Darin ist:

$$\tau = \frac{\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \dots + \tau_n}{n}, \quad \tau' = \frac{\tau'_1 + \tau'_2 + \tau'_3 + \dots + \tau'_n}{n},$$

$n$  = Mittel der Differenzen der einzelnen Beobachtungen des Vorversuchs,

$v'$  = Mittel der Differenzen der einzelnen Beobachtungen des Nachversuchs,

$n$  = Zahl der Beobachtungen während der Verbrennung,

$\sum_1^{n-1} \vartheta r$  ist die Summe aller beobachteten Temperaturen von  $\vartheta_1$

bis  $\vartheta_{n-1}$ .

Zur Verdeutlichung seien die sämtlichen Beobachtungen eines Versuchs hier mitgeteilt:

Vorversuch	Verbrennung			Nachversuch		
$r_1$ 148,5	$\vartheta_1$ 150,7	268	359	$\tau_1$ 438,0		
$r_2$ 148,8	$\vartheta_2$ 152	269	364	$\tau_2$ 432,7		
$r_3$ 149,0	$\vartheta_3$ 159	274	369	$\tau_3$ 432,4		
149,2	167	280	374	432,0		
149,5	178	285	380	431,7		

<sup>1)</sup> Vergl. Wüllner, Lehrb. d. Experimentalphys. 3, (1875), 398.

Vorversuch	Verbrennung			Nachversuch
148,7	$\vartheta_1$ 188	291	385	481,4
149,1	190	297	390	481,0
150,1	197	302	395	480,6
150,3	203	307	400	480,3
$r_n$ 150,5	209	312	405	$r_n$ 480,0
	215	317	410	
$r = 149,5$	221	322	415	$r' = 481,5$
$v = + 0,222$	228	327	420	$v' = - 0,383$
	234	333	425	
	240	338	430	
	246	343	432	
	251	348	433	
	257	354	433	
			438	
			$\vartheta_n$ 433,3	
			$\sum_1^{n-1} \vartheta r$ 16893	
			$n$ 56	
			$\frac{\vartheta_1 + \vartheta_n}{2}$ 292.	

Werden diese Werthe in obige Gleichung eingesetzt, so erhält man  $\Sigma \Delta t = 12,43 - 0,001\ 968 (16893 + 292 - 8972) = -4,91$  pp. Um diesen Werth ist die während der Verbrennung gebildete Wärme zu gering gefunden, derselbe ist daher der Temperaturdifferenz  $\vartheta_n - \vartheta_1$  hinzu zu addiren, und wir erhalten also als unmittelbar beobachteten Wärmewerth der verbrannten Substanz  $(433,3 - 150,7) + 4,91 = 287,51$  pp. Da jeder Theilstrich des Thermometers nach obigem (s. S. 247) gleich 30 cal. ist, so ist die Wärme  $287,51 \times 80 = 8625,3$  cal.

Die Absorptionsapparate hatten folgende Gewichtszunahmen erfahren:

Serie A.	Chlorcalciumrohr	1	. . . . .	0,0885	Grm.
	"	2	. . . . .	0,0000	"
	Natronkalkrohr	1	. . . . .	2,1717	"
	"	2	. . . . .	0,7732	"
	"	3	. . . . .	0,0000	"
Serie B.	Chlorcalciumrohr	1	. . . . .	0,0000	Grm.
	Natronkalkrohr	1	. . . . .	0,0170	"
	"	2	. . . . .	0,0000	"

Es waren daher aus der Verbrennungskammer 0,0885 Grm. Wasser dampfförmig entwichen, dessen Dampfwärme der Verbrennungswärme zuzurechnen ist. Diese beträgt 53,1 cal.

Ferner waren 0,017 Grm. Kohlensäure aus Kohlenoxyd gebildet, es muss daher eine dieser Menge von Kohlensäure äquivalente Menge von Kohlenoxyd der Verbrennungswärme der Substanz zugefügt werden. Diese beträgt . . . 25,9 cal.

## 256 Stohmann, Rodatz u. Herzberg: Ueber den

Als Gesamtwärme der Substanz erhalten wir daher

$$8625,3 + 53,1 + 25,9 = 8704,3 \text{ cal.}$$

Der Gewichtsverlust des mit Benzol gefüllten Lämpchens während der Verbrennung betrug 0,8746 Grm. Im Ganzen waren bei der Verbrennung 2,9607 Grm. Kohlensäure entstanden, und diese entsprechen 0,8749 Grm. Benzol. Die beiden Bestimmungen zeigen in diesem Versuch eine auffallend grosse Uebereinstimmung.

0,8749 Grm. haben 8704,3 cal. geliefert, folglich ist der Wärmewerth von 1 Grm. Benzol 9949 cal.

### Verbrennung von flüssigem Benzol.

Das zu unseren Bestimmungen verwandte Benzol war von Kahlbaum, Berlin bezogen. Dasselbe war als „krystallisirtes Benzol, frei von Thiophen“, bezeichnet. Es enthielt eine Spur von Feuchtigkeit, von der es durch Eintragen von feinen Scheiben Natrium befreit wurde. Bei mässigem Abkühlen erstarrte es zu einer weissen Krystallmasse. Sein Siedepunkt lag constant bei 79,4° bei einem Druck von 748 Mm., Temperatur des Quecksilberfadens ausserhalb des Gefässes 38°.

Die Verbrennungen, deren Details in nachstehender Tabelle S. 259 mitgetheilt sind, ergaben folgende Werthe:

	Pro Grm.	Pro Grm.-Molek.		Pro Grm.	Pro Grm.-Molek.
Vers. 1.	— 9936 cal.	— 779 688 cal.	Vers. 5.	— 10089 cal.	— 783 042 cal.
„ 2.	— 9976 „	— 778 128 „	„ 6.	— 9969 „	— 777 582 „
„ 3.	— 10012 „	— 780 936 „	„ 7.	— 10041 „	— 788 198 „
„ 4.	— 9949 „	— 776 022 „	Mittel	— 9997 cal.	— 779 799 cal.

### Verbrennung von Benzoldampf.

Obgleich diese Versuche genügend übereinstimmen, so war es uns doch erwünscht, eine weitere Bestätigung derselben zu haben. Wir führten daher eine zweite Versuchsreihe aus, bei welcher wir das Benzol dampfförmig verbrannten. Das Benzol verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur von 17° in einem mässig raschen Luftstrom in so reichlicher Menge, dass die mit Benzoldampf beladene Luft mit heller, leicht regulirbarer Flamme brennt.

Die zur Verdunstung des Benzols dienende Luft führten wir aus einem Gasbehälter zu. Sie wurde sorgfältig getrocknet, von Kohlensäure befreit und passirte dann ein, mit Benzol getränkter Baumwolle gefülltes, etwa 10 Cm. langes Glasrohr. Als Brenner diente ein gewöhnliches enges Glasrohr, welches, nachdem die Flamme entzündet und durch einen Hahn geregelt war, mittelst eines durchbohrten

Stüpsels in die Verbrennungskammer eingeführt wurde. Die nach abwärts gerichtete Flamme brannte im Sauerstoffstrome sehr ruhig, ohne jede Russbildung und ohne Abscheidung der geringsten Menge von Kohle, so dass wir ein und dasselbe Rohr zu allen unseren Bestimmungen verwenden konnten. Die Beendigung der Verbrennung erfolgte momentan beim Schliessen des Hahnes der Luftleitung.

Die Bestimmungen ergaben folgende Resultate:

	Pro Grm.	Pro Grm.-Molek.		Pro Grm.	Pro Grm.-Molek.
Vrs. 1.	-10120 cal.	-789 828 cal.	Vrs. 7.	-10077 cal.	-788 006 cal.
" 2.	-10108 "	-788 084 "	" 8.	-10068 "	-788 804 "
" 3.	-10067 "	-786 786 "	" 9.	-10097 "	-787 666 "
" 4.	-10077 "	-786 006 "	" 10.	-10111 "	-788 656 "
" 5.	-10113 "	-788 814 "	" 11.	-10076 "	-785 928 "
" 6.	-10104 "	-788 112 "	" 12.	-10109 "	-788 506 "
			Mittel	-10086 cal.	-787 484 cal.

Um die Resultate dieser Versuchsreihe mit denen der vorigen vergleichen zu können, ist hier die Dampfwärme in Abzug zu bringen, und das Benzol auf Flüssigkeit von 17° zu berechnen.

Nach Regnault<sup>1)</sup> ist die totale Verdampfungswärme des Benzols von 0 bis t° =

$$-λ = 109 + 0,2448 t - 0,0001815 t^2,$$

demnach für das Flüssigkeits-Molekül oder 78 Grm. von: 0° und Dampf von 17° = -8823.

Ferner ist die Molekularwärme des Benzols nach Kopp<sup>2)</sup> = 0,450 × 78 = 35,1, folglich für flüssiges Benzol von 17° = 35,1 × 17 = +597.

Demnach wird nach obigen Bestimmungen die Verbrennungswärme des flüssigen Benzols von 17° =

$$787488 - 8823 + 597 = 779262 \text{ cal.}$$

Beide Versuchsreihen stimmen so genau unter einander überein, wie es irgend wie erwartet werden kann. Das

Mittel derselben oder  $\frac{779799 + 779262}{2} = 779530 \text{ cal.}$

kann daher als die wahre Verbrennungswärme des flüssigen Benzols von mittlerer Temperatur bezeichnet werden.

Die Schmelzwärme des festen Benzols ist nach Pettersson<sup>3)</sup> = 2268. Es wird demnach die Verbrennungswärme des festen Benzols 779530 - 2268 = 777262 cal.

Die Bildungswärme wird, wenn man mit Berthelots Zahlen O = 94 cal., H<sub>2</sub> = 69 cal. rechnet, für

<sup>1)</sup> Naumann, Thermochemie 1, 247.

<sup>2)</sup> Naumann, Thermochemie 1, 378.

<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] 24, 160.

## 258 Stohmann, Rodatz u. Herzberg: Ueber den

Benzoldampf von 17° —16488 cal. Flüssiges Benzol von 17° —8580 cal.  
Festes Benzol —6262 cal.

Rechnet man aber mit Thomsons Zahlen<sup>1)</sup> C = 96960 cal.  
und H<sub>2</sub> = 68360 cal., so wird die Bildungswärme für

Benzoldampf + 352 cal. Flüssiges Benzol + 8310 cal.  
Festes Benzol + 10578 cal.

Je nachdem man die Zahlen des einen oder des anderen dieser beiden Forscher benutzt, kommt man zu einander völlig widersprechenden Werthen!

Vergleichen wir nunmehr die Resultate unserer Versuche mit denen der beiden andern Beobachter. Die Verbrennungswärme des flüssigen Benzols ist nach

Berthelot 776 000 cal. Thomson 791 870 cal.

Unsere Untersuchungen 779 530 cal.

Setzt man den von Berthelot gefundenen Werth = 100, so wird unser Werth = 100,4. Beide stimmen daher sehr annähernd überein. Von beiden gänzlich abweichend sind dagegen die Resultate Thomsons.

Bei dieser weiten Abweichung erscheint es geboten, die einzelnen von Thomson ausgeführten Versuchsreihen einer genaueren Betrachtung zu unterziehen.

In der ersten, 1880 ausgeführten, Versuchsreihe<sup>2)</sup> wurde die Verbrennungswärme des dampfförmigen Benzols zu 805 800 cal. bestimmt. Das Benzol war durch Krystallisation gereinigt, aber wahrscheinlich nicht ganz rein, ausserdem hatte sich in den Berechnungen ein Schreibfehler eingeschlichen.<sup>3)</sup> Die zur Verdampfung erforderliche Wärme wurde durch geringe Erwärmung zugeführt.<sup>4)</sup> Durch Beseitigung des Schreibfehlers wird der Werth später, im vierten Bande der thermochemischen Untersuchungen, in 798 770 cal. umgewandelt.

In einer zweiten, 1862 publicirten, Versuchsreihe<sup>5)</sup> wurde Benzol aus Hippursäure, resp. Benzoësäure dargestellt, „um bezüglich der Reinheit des Körpers keinen Zweifel aufkommen zu lassen“. Das Benzol wurde in atmosphärischer Luft gelöst und als Dampf verbrannt. Von einer Erwärmung ist weder in der einen, noch in der anderen Quelle etwas erwähnt, es ist daher anzunehmen, dass die sehr überflüssige Erwärmung hier unterlassen wurde. Das Resultat dieser Versuchsreihe war 787 950 cal. mit folgenden Einzelbestimmungen:

789 320 cal., 788 580 cal., 788 980 cal., 787 720 cal. 785 140 cal.

<sup>1)</sup> Thermochemische Untersuchungen 4, 40.

<sup>2)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 13, 1806. <sup>3)</sup> Das. 15, 329.

<sup>4)</sup> Thermochemische Untersuchungen 4, 59.

<sup>5)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 15, 328; Thermochemische Unters. 2, 95.



Verbrauchs-Nr.	r			Δt			v			ΣΔt			Correction für Kohlen- Wass- stoff Kohlen- oxyd			Kohlen- säure im Ganzen	Ver- braunte Sub- stanz	Gewicht des Verlust des Lämpch.	Wärmew. von 1 Grm. Substanz				
	pp.	pp.	pp.	pp.	pp.	pp.	pp.	pp.	pp.	pp.	pp.	pp.	pp.	pp.	pp.					pp.	pp.	pp.	pp.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.					Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Flüssiges Benzol																							
1	177,7	+ 0,44	179,5	364,8	39	10860	364,4	+ 0,22	+ 6,19	13,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
2	158,4	0,455	160,9	372,2	39	10372	372,7	+ 0,059	+ 10,31	14,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
3	126,0	0,278	127,4	413,8	78	21549	412,0	- 0,255	- 0,67	28,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
4	149,5	0,222	150,7	485,8	56	16893	481,5	- 0,333	- 4,91	25,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
5	159,6	0,200	160,7	344,9	58	16042	344,1	- 0,135	- 1,91	28,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
6	133,2	0,213	134,8	381,0	25	6490	380,4	- 0,144	+ 0,21	7,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
7	139,2	0,244	140,6	427,1	55	15647	426,7	- 0,287	- 0,47	22,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
Benzoldampf																							
1	116,6	0,267	118,1	497,3	45	14194	494,8	- 0,489	- 6,50	12,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
2	110,8	0,307	112,3	497,0	48	15084	495,3	0,311	- 0,70	12,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
3	134,4	0,322	136,2	513,0	45	15308	512,8	0,44	- 4,01	13,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
4	137,5	0,355	138,4	514,9	37	12152	512,9	0,422	- 2,17	14,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
5	136,1	0,344	138,1	514,1	36	11794	512,0	0,378	- 1,48	12,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
6	130,7	0,311	132,4	574,9	40	13905	571,1	0,589	- 5,98	9,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
7	139,6	0,122	140,9	566,8	39	14031	568,2	0,667	- 11,87	11,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
8	142,9	0,311	144,6	604,7	37	14201	601,6	0,567	- 6,24	10,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
9	141,6	0,355	143,4	582,3	31	10698	580,0	0,411	- 2,08	13,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
10	110,1	0,538	113,0	509,2	30	9889	508,0	0,283	- 3,68	8,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
11	141,3	0,367	143,2	529,7	30	9946	527,5	0,483	- 1,50	10,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
12	133,5	0,433	135,8	506,1	31	9884	504,3	0,344	+ 0,74	15,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			

17\*

177,7 + 0,44 = 179,5; 364,8 + 39 = 403,8; 10860 + 364,4 = 11224,4; 403,8 + 0,22 = 404,0; 6,19 + 404,0 = 410,19; 13,4 + 410,19 = 423,59; 177,7 + 0,455 = 178,155; 372,2 + 39 = 411,2; 10372 + 372,7 = 10744,7; 411,2 + 0,059 = 411,259; 10,31 + 411,259 = 421,569; 14,5 + 421,569 = 436,069; 126,0 + 0,278 = 126,278; 413,8 + 78 = 491,8; 21549 + 412,0 = 21961; 491,8 + 0,255 = 492,055; 28,9 + 492,055 = 520,955; 149,5 + 0,222 = 149,722; 150,7 + 56 = 206,7; 16893 + 481,5 = 17374,5; 206,7 + 0,333 = 207,033; 344,9 + 58 = 402,9; 16042 + 344,1 = 16386,1; 402,9 + 0,135 = 403,035; 28,1 + 403,035 = 431,135; 133,2 + 0,213 = 133,413; 134,8 + 25 = 160,0; 6490 + 380,4 = 6870,4; 133,413 + 0,144 = 133,557; 7,2 + 133,557 = 140,757; 139,2 + 0,244 = 139,444; 140,6 + 55 = 195,6; 15647 + 426,7 = 16073,7; 195,6 + 0,287 = 195,887; 22,0 + 195,887 = 217,887.

Fortgesetzte Untersuchungen über die aromatischen Kohlenwasserstoffe liessen Thomson die Genauigkeit dieser Zahlen bezweifeln, und da es, bei der kleinen Menge des aus Hippursäure dargestellten Produkts, nicht möglich war, die Reinheit des Benzols ganz zu sichern, so wurden zwei weitere Versuchsreihen ausgeführt, die eine mit Kahlbaum'schem krystallisirtem, thiophenfreiem Benzol, die andere mit Benzol, welches von Schuchardt in Görlitz aus Benzoesäure dargestellt war.<sup>1)</sup> Die Verdampfung des Benzols erfolgte durch Erwärmung, denn für die Temperatur des Dampfes wird 36° und 38° angegeben. Als Resultat dieser beiden Versuchsreihen wurden 800010 cal. und 799280 cal. für Dampf von 18° gefunden.

Vergleicht man die Resultate der zweiten Versuchsreihe mit den unsrigen, so findet man die vollständigste Uebereinstimmung. Die Mittelwerthe 787950 und 787488 könnten nicht genauer zusammenfallen, als es hier geschieht. Und da, wie oben gezeigt ist, unsere Bestimmungen mit denen von Berthelot stimmen, so sind auch die Resultate dieser Versuchsreihe von Thomson mit denen von Berthelot gleich. Wenn aber drei verschiedene Beobachter drei gleiche Resultate erhalten, so kann an der Richtigkeit derselben doch kaum gezweifelt werden. Wir müssen daher dieser von Thomson verworfenen Versuchsreihe eine grössere Bedeutung zuschreiben, als den anderen.

Durch welche Ursachen die hohen Zahlen der ersten, dritten und vierten Versuchsreihe herbeigeführt wurden, lässt sich selbstverständlich nur vermuthungsweise erörtern. Die Bedingungen, unter denen die zweite Versuchsreihe ausgeführt wurde, scheinen denen der übrigen nicht ganz gleich zu sein. In den letzteren wurde das Benzol durch künstliche Erwärmung in dem, unmittelbar unter dem Calorimeter befindlichen, Universalbrenner verdampft, während bei der zweiten Versuchsreihe vor einer Erwärmung nicht die Rede ist. Es liegt daher die Wahrscheinlichkeit nahe, dass die den sämtlichen Thomson'schen Bestimmungen eigenthümlichen, hohen, Werthe durch eine Wärmeübertragung von dem Universalbrenner auf das Calorimeter bedingt seien.

## Die Ceritoxyle in praktischer Anwendung;

VON

Dr. J. R. Strohecker.

Im Anschlusse an meine vorige Abhandlung<sup>2)</sup> „Ceritoxyle u. s. w.“, soll hiermit zur Kenntniss der Chemiker

<sup>1)</sup> Thermochemische Unters. 4, 59.    <sup>2)</sup> Dies Joura. [2] 88, 182.

gebracht werden, wie die praktische Anwendung, welche  $Ce_2O_3$  und  $Ce_3O_5$ , unbekannterweise seit Jahren als Farben von Bauziegeln haben, in höherem Grade merkwürdig und deshalb eingehender Berücksichtigung werth ist; ferner will ich mich darüber aussprechen, welche Aussichten die Untersuchung der Hainstädter Cerithone für die Malerei bietet, welche agrilkulturchemischer und pharmaceutischen Gesichtspunkte sich dabei geltend machen.

Wie in der vorigen Abhandlung angedeutet, liefert die Hainstädter Thonschicht Nr. I (roth) schwach gebrannt orangerothe, stark gebrannt lederfarbige, die braunkohlenhaltige IIa citronengelbe, IIb und III wieder orangerothe Bauziegel. Mischungen der Schichten I, IIb und III verhalten sich qualitativ ebenso, wie diese einzelnen für sich.

Die hart gebrannten lederfarbigen Ziegel der Schicht Nr. I sind durch ihre Farbe, welche denselben einen ganz besonders guten Eindruck von Reinlichkeit verleiht und dadurch die aus denselben aufgeführten Bauten besonders geschmackvoll erscheinen lässt, chemisch merkwürdig; denn  $Ce_2O_3$  ist in den schwach gebrannten orangeroth. Es liegt also nahe, dass durch die höhere Temperatur eine Verdichtung und dadurch Farbenänderung des  $Ce_2O_3$  eintreten werde oder könne; und in der That findet man dafür dadurch eine Bestätigung, dass das aus concentrirter Lösung durch Alkali gefällte Cerhydroxyd getrocknet und erhitzt lederbraun ist, wogegen das orangerothe  $Ce_2O_3$  nach der vorigen Abhandlung in höchst feiner Vertheilung in schwächerer Glühhitze (Rothgluth) gewonnen wird. Dafür jedoch, dass in der Temperatur, bei welcher die lederfarbigen Ziegel fabricirt werden, eine basische Verschlackung des als Hydroxyd im Thone enthaltenen  $Ce_2O_3$  mit dem Thonsilicate eintritt, hat sich ein Anhaltspunkt nicht gefunden; auch darf dies bis heute in Bezug auf die, in voriger Abhandlung erwähnte, silbergraue Nuance, welche in noch höherer Temperatur eintritt, noch nicht behauptet werden, da das  $Ce_2O_3$  selbst für sich allein diese Abänderung annehmen kann. Sehr wichtig für diese Bauziegel und für die Chemiker belehrend ist der Umstand, dass der geringe, vom Schwefelkies des Syenits herrührende Eisengehalt, welchen die Analyse des rothen Hainstädter Thons Nr I anzeigt, auf die Farbe des Fabrikats keinen Einfluss übt, wogegen ein wesentlicher Eisengehalt des cerführenden Baumaterials, wie weiter unten zur Sprache kommt, dessen Farbe mitbestimmt.

Die orangefarbigen Bauziegel übertreffen durch ihr Aussehen die vorigen. Sie enthalten  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  in dem gewohnten Normalzustande, welchen der Chemiker zur Erkennung desselben begehrt, um es von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  definitiv zu unterscheiden. In der stattgehabten Untersuchung ist es zweimal erhalten worden: einmal durch Glühen von  $\text{Ce}_2\text{F}_6$  an der Luft, dann von Cersalz, welches vorher mit  $\text{NH}_3$  versetzt worden war. Die Stärke der Bauziegelfarbe ist je nach dem  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ -Gehalte ihres Thones verschieden.

Die citronengelben Bauziegel, welche aus dem braunkohlenhaltigen Thone Nr. IIa erhalten worden, verdanken ihre Farbe, wie in voriger Abhandlung schon gesagt, der Reduction des  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  durch C der Braunkohle zu  $\text{Ce}_2\text{O}$ ; sie sind ein Gegenstand von grösster Seltenheit und durch ihre Farbe als Reductionsprodukt des  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ein Reactionsobject, an welchem die Gegenwart des Cers vorzüglich genau erkannt wird. Ueberhaupt sind die Ceritziegel durch ihre Farben chemische Reactionsobjecte und dienen deshalb den Chemikern zur Instruction, beziehungsweise Beurtheilung der Analysen der Haiustädter Thone.

An den aus Haiustädter Baumaterial aufgeführten Gebäuden kann man besser als an einzelnen Ziegeln Ueberzeugung von den Cerfarben nehmen, weil diese, von ganzen Baufacaden reflectirt, deutlicher zum Bewusstsein kommen. Deshalb ist es nothwendig auf die bezüglichen Bauten hiermit aufmerksam zu machen. Solche aus den lederfarbigen Ceritziegeln ganz oder theilweise aufgeführte finden sich zu Frankfurt am Main in der Palmstrasse, Bergerstrasse, Schleidenstrasse, Töngesgasse, Schäfergasse, am Schillerplatze, Mittelweg, in der Kaiserstrasse, Töpfergasse, am Götheplatze, Oederwege u. s. w.; aus orangerothern Ceritziegeln sind ebendasselbst erbaut: das Polizeigefängniss an der verlängerten Zeil, nebenan theilweise der Justizpalast, die Mauer des zoologischen Gartens u. s. w.; aus den citronengelben Ceroxyduloxyd-Ziegeln: zu Hanau eine Villa bei dem Westbahnhofe und zu Frankfurt am Main ein Haus an der verlängerten Zeil. Ausserdem sind zu Haiustadt und in dessen Umgebung die Bauernhäuser aus ganz schwach gebrannten, von Farbe auffälliger Weise hellfleischrothen und isabellgelben Ceritziegeln erbaut; zugleich sind ihre Dächer mit Ziegeln gedeckt, die weithin im Sonnenlichte eine besondere chemische Natur verkündigen. Ferner hat man Röhren aus dem gleichen Material.

Wunderbar ist es fast, wie die Chemiker so lange an

den Bauten aus Ceritziegeln — nach chemischen Begriffen künstliche Edelsteine — vorübergehen konnten, ohne an deren Farben etwas anderes als das gemeine Eisenoxyd zu erkennen, welches die Ziegel blutroth färbt; indessen existiren zwischen den normalen Eisenoxydziegeln und den normalen Ceritziegeln eine so grosse Menge von Farbenübergängen, zugleich aber noch verschiedene Nuancen anderer Eisenoxydationsstufen und des Mangans, dass diese sehr viele Chemiker beirren können. Dies kommt daher, dass die Cerithone nicht nur unter sich, sondern auch mit Eisenoxydthone vermischet zur Bauziegelfabrikation verwendet werden. So giebt es z. B. orangegelbe Bauziegel, an welchen man das sonst gewohnte Orangeroth des  $Ce_2O_3$  nicht gewahrt, so dass die Farbe, die das oben genannte Polizeigeftängniss zu Frankfurt am Main hat, um einen Grad herabgedrückt ist; ein ausgezeichnetes Beispiel eines Baues aus Ziegeln dieser Farbe ist die Marienschule an der Burgstrasse zu Frankfurt am Main. Ich selbst habe diese Farbe durch Glühen eines Eisenoxyds erhalten, in welchem ein Rest von  $Ce_2O_3$  sich befand. Sodann giebt es eisenrothe, nur mehr oder weniger in das Orangefarbige stechende, Bauziegel, welche zu Frankfurt am Main in den Bauten der Adlerflicht- und der Humboldtschule, an der verlängerten Zeil, Bergerstrasse und Kirchneustrasse zu sehen sind. Auch wechseln je nach der bei der Fabrikation herrschenden Temperatur die Ceritziegel ihre Farben: schwächer gebrannte lederfarbige (aus Thon Nr. I) tragen einen Stich ins Orangerothe, und etwas zu stark gebrannte orangefarbige sind durch eine entstandene geringe Menge lederfarbigen  $Ce_2O_3$  schmutzig-orangegelb; letzteres findet sich zu Frankfurt am Main auf der alten Zeil und dem Börsenplatze. Endlich variiren die citronengelben Ceroxyduloxyd-Ziegel durch Entstehung von lederfarbigem  $Ce_2O_3$ ; dies kommt entweder von einem geringeren Braunkohlgehalte des Hainstädter Thones IIa, so dass nicht alles  $Ce_2O_3$  zu  $Ce_3O_4$  hat reducirt werden können, oder von Beimischung eines der anderen Cerithone. Ein Beispiel hiervon hat man zu Frankfurt auf der verlängerten Zeil.

An diese bis jetzt gewonnene Kenntniss über die natürlichen Färbungen der keramischen Baumaterialien reiht sich nun noch die Frage, ob dabei das rosenrothe Didymoxyd in Betracht komme. Es kann zwar hierüber bis jetzt mit Bestimmtheit angegeben werden, dass, wie in voriger Abhandlung gesagt, rosenrothe Glühmassen erhalten worden sind, jedoch fehlt noch der Beweis für die Ursache ihrer Farbe.

Was nun die Aussichten für die Malerei durch Auf-

findung grosser Mengen Cer zu Hainstädt anbelangt, so dürfte zu erwarten sein, dass sowohl das orangerothe und lederbraune  $Ce_2O_3$ , als auch das citronengelbe  $Ce_2O_3$  als Malerfarben begehrt werden; sogar  $DiO$  und seine lebhaft gefärbten Salze, insofern sie zum Malen sich eignen, kann man gewinnen, da zwar der Procentgehalt des Thones IIa an demselben klein ist, jedoch bei Darstellung grosser Mengen  $Ce_2O_3$  immerhin genug abfällt. Ferner ist es möglich, dass das himmelblaue  $CeO$ , welches als Ceroxydalkali leicht gewonnen wird, zu Malerzwecken dienen kann, wenn das Aetzkali, in dem es gelöst ist, neutralisirt, beziehungsweise weggenommen wird, ohne dass der Sauerstoff der zutretenden Luft das Oxyd in Oxyd überführt.

In der Agriculturchemie haben die Ceritoxide Interesse in Hinsicht der chemischen Substitution isomorpher Basen in der Pflanze, worüber ich schon früher mich aussprach.<sup>1)</sup> Da nun durch ihre lückenhafte Krystallographie vor deren Ergänzung nicht möglich ist anzugeben, welchen Antheil sie an dem chemischen Aufbau der Pflanze nehmen, so bleibt hier die Thatsache ihrer von A. Cossa nachgewiesenen Anwesenheit in den Feldfrüchten der Grund ihrer praktischen Berücksichtigung, und zwar in sanitärer Richtung, da man bis jetzt keine oder nahezu keine Kenntniss über die Wirkung der Ceritsalze auf den menschlichen Körper hat.

Dies ist nun Gegenstand einer pharmaceutisch-medizinischen Untersuchung, welche zuerst die Frage aufwirft, ob die Ceritsalze medicinisch indifferent, schädlich oder nützlich seien. Namentlich scheint hierbei das Lanthanhydroxyd zu interessiren, denn es ist in Wasser so sehr vertheilbar, dass es diesen einen zucker süssen Geschmack ertheilt und dadurch schon eine entschiedene physiologische Wirkung beweist<sup>2)</sup>; auch glaube ich von einigen gekosteten Tropfen des Lanthanhydroxydwassers eine krampfartige Magenbeschwerde herleiten zu müssen, welche nahezu zwei Wochen dauerte. Inwiefern endlich in dem Gesundheitszustande der Orte, welche auf cerithaltigem Boden Feldbau treiben, eine Wirkung der Ceritsalze sich anzeigen mag, muss zu beurtheilen den Aerzten überlassen werden.

Frankfurt a. M., im Januar 1886.

<sup>1)</sup> Wittstein, Vierteljahrschr. f. prakt. Pharmacie 1871. I, S. 41.

<sup>2)</sup> Ueber YO ist fast ebendasselbe zu sagen.

## Ueber den Einfluss der Neutralsalze und der Temperatur bei der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren;

von

J. Spohr.

### Zweite Abhandlung.

Wie am Schluss meiner ersten Abhandlung<sup>1)</sup> angegeben, habe ich die begonnenen Untersuchungen über den Inversionsverlauf beim Rohrzucker unter variirenden Bedingungen, aber unter Einhaltung der constanten Temperatur von 25°, für die in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche fortgesetzt.

Zunächst schien es mir von grossem Interesse, die Geschwindigkeit der Inversion bei wechselnden Mengen Rohrzucker — bei sonst gleichen Bedingungen — zu constatiren, um in Bezug auf diesen Punkt für die übrigen Versuche genau orientirt zu sein.

Es wurden zu dem Zweck vier Doppelversuche angestellt, bei denen zu je 10 Ccm.  $\frac{1}{1}$  normaler Bromwasserstoffsäure der Reihe nach 10 Ccm. Zuckerlösung mit 60%, 40%, 20% und 4% Rohrzucker hinzugebracht und bei 25° im Thermostaten zur Inversion stehen gelassen wurden. Zu bestimmten, aus den Tabellen ersichtlichen Zeiten, wurden die Flüssigkeiten in dem mit Wasser von 25° umspülten Polarisationsrohr zur Beobachtung gebracht, und die Inversionsconstanten nach Ostwald<sup>2)</sup> berechnet. In den folgenden Tabellen ist in der ersten Spalte die Zeit ( $t$ ), nach welcher die Ablesung gemacht wurde, verzeichnet, in der zweiten, dritten und vierten Spalte die beobachtete Drehung ( $\alpha$  für den ersten, den zweiten und das Mittel beider Versuche),

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 32, 32 ff.

<sup>2)</sup> Dies Journ. [2] 29, 390 ff.

266 Spohr: Ueb. den Einfluss der Neutralsalze u. der

in der fünften der Ausdruck  $\log \frac{b}{b-x}$  und endlich in der letzten Spalte die Inversionsconstante für die am Kopf der Tabelle verzeichnete Concentration der Flüssigkeit an Reactionssubstanz bei 25°.

**Tabelle I.**

BrH in 2 Lit.; Zucker 30 %.

$t$	1.	2.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	$ac$
0	22,68	22,59	22,63	—	—
34	15,88	15,88	15,88	924,5	27,19
70	10,18	10,13	10,15	1899,8	27,14
144	1,68	1,62	1,65	3932,7	27,31
∞	12,59	12,59	12,59	—	27,21

**Tabelle II.**

BrH in 2 Lit.; Zucker 20 %.

0	16,87	16,85	16,86	—	—
34	12,57	12,55	12,56	822	24,18
69	8,85	8,89	8,87	1677,4	24,31
142	3,26	3,23	3,24	3480,0	24,15
∞	8,08	8,08	8,08	—	24,21

**Tabelle III.**

BrH in 2 Ltr.; Zucker 10 %.

0	11,13	11,17	11,15	—	—
57	7,50	7,51	7,50	1201	21,07
104	5,10	5,18	5,14	2201,9	21,17
213	1,41	1,47	1,44	4468,2	20,98
279	0,03	0,00	0,01	5808,4	20,80
∞	-3,95	-3,97	-3,96	—	21,00

**Tabelle IV.**

BrH in 2 Lit., Zucker 2 %.

0	2,25	2,21	2,23	—	—
62	1,50	1,46	1,48	1278,6	20,62
119	0,99	0,97	0,98	2404,6	20,21
219	0,34	0,35	0,34	4471,8	20,42
285	0,01	0,09	0,05	5875,5	20,62
∞	0,78	0,70	0,71	—	20,47

Die sich ergebenden grossen Differenzen der Inversionsconstanten für gleiche Säureconcentration in Bezug auf das



Volumen der Gemische correspondiren mit denen von Ostwald<sup>1)</sup> gefundenen. Eine annehmbare Erklärung für dieselben schien mir darin zu liegen, dass mit dem Wachsen der Zuckermenge eine dem Volumen derselben entsprechende Abnahme der Wassermenge in den vier Versuchsgruppen bedingt sei, so dass in Bezug auf das Verhältniss von Säure zu Wasser eine stetige Concentration mit steigender Zuckermenge statt hat und diese ein Wachsen der Constanten veranlassen könnte.

Zur Prüfung dieser Annahme wurde eine neue Versuchsserie angestellt und zwar in der Weise, dass der Rohrzucker nicht in Lösung, sondern als Krystallmehl verwandt wurde. Je zwei Versuche wurden mit 4 Grm., 2 Grm. und 1 Grm. Zucker angestellt, welche zunächst in 10 Ccm. Wasser gelöst und nach erfolgter Lösung mit je 10 Ccm.  $\frac{1}{2}$  normaler Bromwasserstoffsäure versetzt, zur Inversion bei 25° angestellt und, wie immer, polarimetrisch untersucht wurden. Hierbei war also das Verhältniss der Säure zum Wasser in allen Versuchen genau dasselbe. Es ergab sich hierbei:

Tabelle V.  
BrH in 10 Lit. + 2000 Grm. Zucker.

$t$	1.	2.	Mittel	$\log \frac{b}{b-a}$	$ac$
0	23,22	23,16	23,19	—	—
150	20,09	20,05	20,07	465,5	3,10
1000	7,49	7,48	7,48	3122,2	3,12
1870	1,66	1,68	1,67	5249,0	3,14
2628	-2,95	-2,85	-2,90	8250,6	3,14
$\infty$	-7,52	-7,46	-7,49	—	3,12

Tabelle VI.  
BrH in 10 Lit. + 1000 Grm. Zucker.

	1.	2.	Mittel	$\log \frac{b}{b-a}$	$ac$
0	12,05	11,97	12,01	—	—
155	10,35	10,31	10,33	483,5	3,12
1050	3,56	3,54	3,55	3279,9	3,12
1845	0,98	0,98	0,98	5101,4	3,10
2587,5	-1,51	-1,47	-1,49	8122,2	3,14
$\infty$	-3,95	-3,95	-3,95	—	3,12

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 31, 316.

Tabelle VII.

BrH in 10 Lit. +500 Grm. Zucker.

$t$	1.	2.	Mittel	$\log \frac{b}{b+x}$	$\infty$
0	6,04	6,00	6,02	—	—
141	5,25	5,23	5,23	442,5	3,14
1040	1,76	1,76	1,76	3212,3	3,09
1620	0,49	0,45	0,47	4962,0	3,06
2560	-0,24	-0,79	-0,81	7905,0	3,09
$\infty$	-2,17	-2,09	-2,13	—	3,09

Die geringe Differenz zwischen den Mittelwerthen der beiden ersten Tabellen und dem der letzten ist als Beobachtungsfehler anzusehen und daher wohl erwiesen, dass bei gleichbleibender Säureconcentration (in Bezug auf das Verhältniss der Säure- zur Wassermenge) verschieden grosse Rohrzuckermengen in gleicher Zeit invertirt werden.

Es resultirt daraus die bemerkenswerthe Regel, dass nur solche Inversionsversuche mit einander vergleichbar, die mit genau gleichen Zuckermengen ausgeführt sind, wenn die Volume der Versuchsfüssigkeiten gleich sind oder wo die Versuche so angestellt sind, dass zu gleichen Volumen bestimmter Gemische eine beliebige Menge Zucker in fester Form zugefügt wird.

Es trifft dieser Hinweis auch speciell einige meiner früheren Versuche, da dieselben, wenn auch mit fast gleichen, so doch nicht durchweg mit genau gleich concentrirten Zuckerlösungen angestellt worden sind. Die dadurch entstandenen Abweichungen sind aber jedenfalls nicht bedeutend und habe ich deshalb von einer Neuanstellung derselben Versuche Abstand genommen, da eine Neubeleuchtung der gefundenen Beziehungen nicht zu erwarten steht. In der Folge sind aber stets nur genau gleich concentrirte Zuckerlösungen verwandt, wie in den folgenden zwei Versuchsreihen, oder was noch empfehlenswerter, ein so grosses Volumen Zuckerlösung, dass die ganze Menge derselben genau 10 Ccm. Wasser enthält, wie bei allen übrigen Versuchen geschehen, wodurch beim Mischen derselben mit 10 Ccm. Säure von

bestimmter Concentration stets eine Säuremischung von genau der halben Concentration (Verhältniss von Säure zu Wasser) entsteht. Die Ausmessung geschah mit nach dem Zuckergehalt der Lösung besonders markirten Pipetten.<sup>1)</sup>

Gleichzeitig mit der ersten Versuchsreihe unter wechselndem Procentgehalt an Zucker (im Verhältniss von 15:10:5:1) war eine zweite mit wechselndem Procentgehalt an Bromkalium (im Verhältniss von 8:4:2:1) angestellt und hatte folgende Resultate ergeben.

Tabelle VIII.

BrH + 8BrK in 4 Lit.

$t$	1.	2.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	$ac$
0	—	—	12,06	—	—
48	8,14	8,07	8,10	1128	24,52
86	5,41	5,39	5,40	2109,6	24,53
139	2,70	2,63	2,66	3401,0	24,47
242	-0,98	-0,85	-0,89	5989,4	24,75
$\infty$	-5,25	-5,25	-5,25	—	24,55

Tabelle IX.

BrH + 4BrK in 4 Lit.

0	—	—	12,06	—	—
36	10,04	10,07	10,05	551	15,31
100	7,01	7,01	7,01	1546,6	15,47
256	1,96	1,97	1,96	3970,0	15,51
820	0,55	0,52	0,59	5001,6	15,63
$\infty$	-1,80	-4,81	-4,80	—	15,48

Tabelle X.

BrH + 2BrK in 4 Lit.

0	—	—	12,06	—	—
70	9,17	9,13	9,15	842	12,03
128,5	7,18	7,29	7,20	1514,4	12,26
264,0	3,88	3,40	3,59	3233,9	12,25
328,0	2,17	2,10	2,13	3995,5	12,18
$\infty$	-4,44	-4,45	-4,45	—	12,18

<sup>1)</sup> Ich verdanke diesen praktischen Vorschlag Hrn. Prof. Dr. Ostwald.

Tabelle XI.  
BrH + BrK in 4 Lit.

$t$	1.	2.	Mittel	$\log \frac{b}{b-a}$	$ao$
0	—	—	12,06	—	—
55	9,95	10,04	9,99	592,5	10,59
112	8,11	8,18	8,12	1184,8	10,58
276	3,94	3,90	3,92	2952,4	10,70
342	2,65	2,63	2,64	3674,0	10,68
$\infty$	-4,42	-4,46	-4,44	—	10,64

Obgleich ein Wachsen der Inversionsconstanten mit steigender Salzmenge zu erwarten stand, war andererseits dasselbe proportional der Salzmenge vorausgesetzt. Die Resultate ergeben hingegen ein weit gegen die Proportionalität erhöhte Steigerung des Salzeinflusses, was durch folgende Zusammenstellung ersichtlich ist.

	Inversions- constante	Proc. Aenderung gegen die Säure allein
BrH $\frac{1}{4}$ normal . . . . .	9,67	—
BrH $\frac{1}{4}$ norm. BrK $\frac{1}{4}$ norm. . . . .	10,64	+ 10,03
" " " $\frac{1}{2}$ norm. . . . .	12,18	+ 25,96
" " " $\frac{1}{4}$ norm. . . . .	15,48	+ 60,08
" " " $\frac{1}{1}$ norm. . . . .	24,55	+ 153,87

Nach den Erfahrungen mit dem Zucker (s. oben) lag der Gedanke nahe, dass auch hier das Volumen des Salzes, ein entsprechendes Volumen Wasser substituierend, die Concentration der Säure steigern und somit hierdurch allein ein Anwachsen der Inversionsgeschwindigkeit — abgesehen von der eigenthümlichen Salzwirkung — hervorgerufen sein könnte.

Es wurde deshalb auch für das Studium der in Rede stehenden Beziehung eine weitere Versuchsreihe angestellt, welche wie dort den Zucker hier das Bromkalium nicht als bestimmt concentrirte Lösung (wie in den vorher verzeichneten Versuchen), sondern in Pulverform hinzugesetzt erhielt. Die Mischung erfolgte demnach so, dass je 2,38 Grm., 1,19 Grm., 0,476 Grm. und 0,0476 Grm. BrK in 10 Ccm.  $\frac{1}{4}$  norm. BrH

Temperatur bei der Inversion des Rohrzuckers etc. 271

gelöst und mit 10 Cem. Zuckerlösung versetzt, invertirt und untersucht wurde. Es ergab sich dabei:

Tabelle XII.

BrH in 10 Lit. + 10BrK.

$t$	1.	2.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	$ac$
0	24,04	23,97	24,00	—	—
944,5	0,08	0,04	0,05	5599,0	5,93
1421,0	-4,39	-4,39	-4,39	8501,8	5,98
2460,5	-7,90	-7,98	-7,94	14737,0	5,99
∞	-9,04	-9,08	-9,06	—	5,97

Tabelle XIII.

BrH in 10 Lit. + 5BrK.

0	24,67	24,60	24,63	—	—
944,5	2,97	2,95	2,96	4523,3	4,79
1420,5	-1,67	-1,91	-1,94	6848,4	4,82
2427,0	-6,50	-6,54	-6,52	11555,3	4,76
∞	-8,86	-8,86	-8,86	—	4,79

Tabelle XIV.

BrH in 10 Lit. + 2BrK.

0	24,82	24,89	24,85	—	—
944,5	4,90	4,94	4,92	3923	4,15
1419,0	-0,00	-0,08	-0,01	5882,3	4,15
2427,0	-5,39	-5,29	-5,34	10052,8	4,14
∞	-8,66	-8,65	-8,66	—	4,15

Tabelle XV.

BrH in 10 Lit. + 0,2BrK.

0	25,14	25,00	25,07	—	—
943,5	6,40	6,46	6,43	3529	3,74
1420,0	1,46	1,46	1,46	5296	3,73
2424,5	-4,44	-4,34	-4,39	9175,6	3,78
∞	-8,40	-8,48	-8,44	—	3,75

Tabelle XVI.

BrH in 10 Lit.

0	24,34	24,92	24,88	—	—
943	6,37	6,41	6,39	3514,2	3,72
1418,5	1,44	1,36	1,40	5294,5	3,73
2428,0	-4,34	-4,40	-4,37	9122,0	3,75
∞	-8,43	-8,47	-8,45	—	3,73

## 272 Spohr: Ueb. den Einfluss der Neutralsalze u. der

Berechnet man die Zunahme des Salzeinflusses auf Grund supponirter Proportionalität nach dem Vorgange Ostwalds bei ähnlicher Gelegenheit<sup>1)</sup>, so ergibt sich folgende Uebersicht.

	Inversionsconstante		
	Gefunden	Berechnet	Differenz
BrH $\frac{1}{10}$ norm. . . . .	3,73	—	—
BrH $\frac{1}{10}$ norm. + BrK $\frac{1}{50}$ norm. .	3,75	3,78	—0,03
„ „ + „ $\frac{1}{5}$ norm. .	4,15	4,17	—0,02
„ „ + „ $\frac{1}{2}$ norm. .	4,79	4,81	—0,02
„ „ + „ $\frac{1}{1}$ norm. .	5,97	5,89	+0,08

Wie ersichtlich stimmen die Resultate recht gut und ist abgesehen von Nebenwirkungen, resp. Versuchsfehlern „der Neutralsalzeinfluss bei Bromwasserstoffsäure (für das Kalisalz) proportional der Menge des Salzes“.

Gleiche Beziehungen in der Wirkung von Salzen proportional ihrer Menge sind mehrfach bekannt geworden, unter denselben wähle ich als Beispiele die Arbeit von Raoult über die Löslichkeit des Ammoniaks<sup>2)</sup> und die von Ostwald über die Löslichkeit von oxalsaurem Kalk und oxalsaurem Zink.<sup>3)</sup>

Hieran knüpfte sich nun weiter die Frage: wie gestaltet sich das Verhältniss der Inversionsconstanten bei gleichbleibendem Verhältniss von Säure und Salz und wechselnden Wassermengen? Zur Prüfung derselben wurden drei Versuchsserien angestellt und zwar in der Art, dass man nach einander  $\frac{3}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$  und  $\frac{1}{10}$  normale Säurelösungen mit gewissem Zuckergehalt einmal zu ihnen äquivalenten Salz mengen, dann alle einzeln zu einer und derselben Salzmenge brachte und endlich sie ohne jede Salzmenge invertiren liess und der Untersuchung unterzog. Um deutlicher zu sein, notire ich die Vornahme der Mischung für  $\frac{1}{10}$  normale Säurelösung, zu der stets BrH diente. Bei derselben wurden

<sup>1)</sup> Dies Journ. [2] 23, 219.

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [5] 1, 262.

<sup>3)</sup> Dies Journ. [2] 23, 219.

Temperatur bei der Inversion des Rohrzuckers etc. 273

in drei Doppelversuchen je 1,191 Grm., 0,288 Grm. und — Grm. BrK in 10 Ccm.  $\frac{1}{6}$  norm. BrH gelöst und dazu 11,27 Ccm. Zuckerlösung (mit genau 10 Ccm. Wasser) hinzugefügt, wodurch Gemische entstanden, welche alle in Bezug auf das Verhältniss von Säure zu Wasser genau  $\frac{1}{10}$  normal waren, dazu eine gewisse Menge Zucker und überdies die  $\frac{1}{2}$  normale,  $\frac{1}{10}$  normale, — normale Quantität Bromkalium enthielten.

Es ergaben sich nachfolgende Beziehungen:

Tabelle XVII.

8 BrH in 4 Lit. + 357,3 Grm. BrK (+ 3 BrK).

$t$	1.	2.	Mittel	$\log \frac{b}{b-a}$	$ac$
0	10,40	10,35	10,37	—	—
41	5,13	5,07	5,10	1872,4	45,67
75,5	2,11	2,13	2,12	3450,8	45,71
107,0	0,18	0,20	0,19	4900,2	45,79
$\infty$	-4,71	-4,85	-4,68	—	45,72

Tabelle XVIII.

8 BrH in 4 Lit. + 288,2 Grm. BrK (= 2 BrK)

0	9,40	9,37	9,38	—	—
45	4,50	4,41	4,45	1916,6	42,59
76	2,26	2,15	2,20	3155,5	41,89
114	0,19	0,10	0,14	4798,1	42,06
$\infty$	-4,40	-4,49	-4,44	—	42,19

Tabelle XIX.

8 BrH in 4 Lit.

0	9,09	9,09	9,09	—	—
44	5,13	5,13	5,12	1516,6	34,45
75,5	3,04	3,05	3,04	2589,6	34,80
115,6	1,05	1,00	1,02	3971,0	34,56
$\infty$	-4,41	-4,36	-4,38	—	34,43

Tabelle XX.

8 BrH in 3 Lit. + 119,1 Grm. BrK (= 1 BrK).

0	11,81	11,79	11,80	—	—
42,5	8,37	8,28	8,30	1050	24,70
105,0	4,49	4,38	4,43	2612,8	24,88
247,5	-0,49	-0,49	-0,49	8091,0	24,61
$\infty$	-4,50	-4,50	-4,50	—	24,73

Tabelle XXI.  
BrH in 2 Lit.

t	°			$\log \frac{b}{b-a}$	ac
	1.	2.	Mittel		
0	11,57	11,54	11,55	—	—
41,5	8,79	8,73	8,76	886,8	20,18
105,5	5,49	5,38	5,41	2115,9	20,06
248,5	0,64	0,65	0,64	5021,2	20,21
∞	-4,84	-4,41	-4,37	—	20,14

Tabelle XXII.

BrH in 10 Lit. + 595,5 Grm. BrK (= 5 BrK).

0	11,81	11,71	11,76	—	—
167	9,53	9,41	9,47	666,5	3,99
375	7,13	7,11	7,12	1477,4	3,94
1678	-0,96	-0,87	-0,91	6726,5	4,02
∞	-4,35	-4,31	-4,33	—	3,98

Tabelle XXIII.

BrH in 10 Lit. + 119,1 Grm. BrK (= 1 BrK).

0	12,12	12,22	12,17	—	—
174	10,08	10,15	10,09	589,5	3,39
384,5	7,90	7,94	7,92	1303,8	3,39
1643	0,47	0,42	0,44	5462,5	3,33
∞	-4,25	-4,20	-4,22	—	3,37

Tabelle XXIV.

BrH in 10 Lit.

0	12,17	12,03	12,10	—	—
164	10,30	10,12	10,21	588	3,25
383	8,12	8,06	8,01	1229	3,21
1642,5	0,63	0,62	0,62	5690,8	3,23
∞	-4,15	-4,19	-4,17	—	3,23

Vereinigt man die numerischen Werthe der Inversionsconstanten zur besseren Uebersicht in eine Tabelle und notirt dabei die procentale Aenderung derselben, so haben wir die Antwort auf oben gestellte Frage klar vor Augen.

Uebersichtstabelle 1.

für	Inversionsconstante							
	die Säure allein			d.Säure + äq. Menge BrK			d.Säure + BrK $\frac{1}{10}$ norm.	
	gef.	ber.	Diff.	gef.	ber.	Diff.	gef. <small>Zwachs gegen Säure allein</small>	
BrH $\frac{1}{4}$ norm.	84,48	84,23	+42,1%	45,72	25,28	+80,9%	42,19	22,5%
BrH $\frac{1}{2}$ norm.	20,14	16,15	+24,7%	24,73	16,85	+46,5%	24,73	22,8%
BrH $\frac{1}{10}$ norm.	3,23	—	—	3,37	—	—	3,98	28,2%



## Temperatur bei der Inversion des Rohrzuckers etc. 275

Im Abschnitt 1 und 2, Spalte 2 stehen unter „berechnet“ die unter supponirter Proportionalität aus den Resultaten für BrH  $\frac{1}{10}$  normal, resp. (BrH + BrK)  $\frac{1}{10}$  normal berechneten Werthe für BrH  $\frac{1}{2}$  und  $\frac{3}{4}$  normal, resp. (BrH + BrK)  $\frac{1}{2}$  und  $\frac{3}{4}$  normal.

Wie schon bekannt wächst die Inversionsconstante mit wachsender Concentration der Säure — bei Säuren von dem Charakter der Bromwasserstoffsäure — überproportional (Abschnitt 1 Spalte 3). Noch bedeutender ist das procentale Ansteigen bei äquivalenten Mischungen von Säure und Salz (Abschnitt 2 Spalte 3). Am merkwürdigsten ist aber das Resultat der letzten Spalte (Abschnitt 3), welches besagt: „dass bei Säuren von dem Charakter der Bromwasserstoffsäure die procentale Aenderung der Inversionsgeschwindigkeit durch hinzugefügtes Neutralsalz einzig von der Menge des letzteren abhängig ist, aber unabhängig von der Concentration der Säure sich zeigt.“

Die statthabenden geringen Unterschiede sind, wenn nicht durch Versuchsfehler bedingt, was unwahrscheinlich, da sie in bestimmter Richtung auftreten, eine Folge von Nebenwirkungen, über die ich aber hier nichts Näheres zu sagen vermag.

Um den vorstehenden Satz sicher zu stellen, bot sich gleich die Gelegenheit durch Controlirung des Resultats der Inversionsgeschwindigkeit bei  $\frac{3}{4}$  normal (BrH + BrK), indem nach demselben und dem Satz der Proportionalität zwischen Salzmenge und Inversionsgeschwindigkeit jenes Resultat in folgender Weise errechnet werden konnte:

Inversionsconst. für BrH  $\frac{1}{10}$  norm. + BrK  $\frac{1}{10}$  norm. = 3,37

„ „ „ „ ohne BrK = 3,28

---

Zuwachs d. Inversionsconstanten für BrK  $\frac{1}{10}$  norm. = 0,14

Zuwachs der Inversionsconstanten bei supponirter

Proportionalität für BrK  $\frac{3}{4}$  norm. =  $0,14 \times 10 \times \frac{3}{4} = 1,05$

---

also Inversionsconst. f. BrH  $\frac{1}{10}$  norm. + BrK  $\frac{3}{4}$  norm. = 4,28

## 276 Spohr: Ueb. den Einfluss der Neutralsalze u. der

nach dem letzten Salz verhält sich aber

$$\frac{\text{Inversionsc. f. BrH } \frac{1}{4} \text{ norm.} + \text{BrK } \frac{1}{6} \text{ norm.}}{\text{Inversionsc. f. BrH } \frac{1}{10} \text{ norm.} + \text{BrK } \frac{1}{6} \text{ norm.}} = \frac{\text{Inversionsc. f. BrH } \frac{1}{4} \text{ norm.}}{\text{Inversionsc. f. BrH } \frac{1}{10} \text{ norm.}}$$

$$\text{und siffermässig } \frac{x}{4,98} = \frac{34,48}{8,28}$$

woraus x sich berechnet zu 45,62

gegen gefunden 45,72

Differenz 0,10 = 0,2%.

Damit hat man aber auch den Hinweis, dass aus den Inversionsconstanten der Säuren verschiedener Concentration und einer Constanten für eine beliebige Concentration an Säure und Salz sich alle Constanten für irgend andere Concentrationen an Säure und Salz (zunächst für Bromwasserstoffsäure und Bromkalium) im Voraus berechnen lassen. Ob dieses Factum verallgemeinert werden darf, ist durch besondere Versuche zu entscheiden. Geben diese entsprechende Resultate, was für Säuren vom Charakter der Bromwasserstoffsäure (also für solche, welche durch hinzugefügtes Neutralsalz in ihren Affinitätswirkungen verstärkt werden) wahrscheinlich ist, so lässt sich für alle Verhältnisse der in Rede stehenden Substanzen eine übersichtliche Anschauung gewinnen.

Lag es auch nicht im Sinn vorstehender Betrachtung, nun gleich alle anderen hierher gehörigen Säuren mit ihren Salzen auf ihre Auffinitätsbeziehungen zu untersuchen, so war es doch wichtig — um oben verzeichneten Resultaten einen Werth beimessen zu dürfen und hier zum Ausgangspunkt weiterer Erörterungen machen zu können — wenigstens noch für einige Fälle die gefundenen Beziehungen zu bestätigen.

Hierzu war nun gerade die Chlorwasserstoffsäure mit ihren Salzen besonders geeignet, weil an der Hand der mit denselben erhaltenen Resultate am besten einige mit obigen Befunden im Widerspruch stehende Resultate von Löwenthal und Lenssen, an deren Arbeit sich meine Untersuchungen anschlossen<sup>1)</sup>, geprüft werden konnten, da Löwenthal und Lenssen selbst mit Chlorwasserstoffsäure, als

<sup>1)</sup> Dies Journ. [2] 32. 32.

Repräsentanten der einbasischen Säuren, ihre Untersuchungen angestellt hatten.

Sie hatten, wie am Eingang meiner ersten Abhandlung aufgeführt, den Satz für einbasische (Mineral-)Säuren aufgestellt, dass die Intensität (besser gesagt „Affinität“ d. V., der freien Säure mit steigender Menge des zugefügten Salzes wächst und zwar überproportional.

Abgesehen davon, dass Löwenthal und Lenssen keinerlei regelrechte Abhängigkeit der Salzwirkung von der Affinitätsgrösse (bei ihnen „Intensität“) der Säure an sich erkannt und durchweg vergleichbare Daten nicht gebracht, war ihre Angabe überproportionalen Wachstums des Salzeinflusses im strikten Widerspruch mit meinen Resultaten für BrH und BrK. Diese ergaben gerade — innerhalb der Fehlergrenzen — ein Wachstum der Inversionsgeschwindigkeit proportional der Salzmenge. Es könnte nun eingewandt werden, dass die Verhältnisse für Bromwasserstoff anders liegen, als für Chlorwasserstoff; mit welchem Löwenthal und Lenssen operirten. Diesem Einwand zu begegnen, wurden je drei Doppelversuche mit ClH und ClK einerseits, sowie mit ClH und Cl<sub>2</sub>Ba andererseits angestellt, deren Resultate folgen:

für	Inversionsconstante									
	an sich	mit ClH 1/10 norm.	Zu- wachs	mit ClH 1/1 norm.	Zu- wachs	m. Cl <sub>2</sub> Ba 1/10 norm.	Zu- wachs	m. Cl <sub>2</sub> Ba 1/1 norm.	Zu- wachs	
ClH 1/10 norm. gefunden ..	2,94	3,12	6,1%	3,75	27,5%	3,11	5,8%	3,68	25,2%	
berechnet ..	—	3,10	5,5%	3,76	27,9%	3,09	5,1%	3,69	25,5%	

Die Versuche waren alle, namentlich mit der aus dem Früheren sich ergebenden Maassregel, unter genau gleichbleibendem Verhältniss von Säure- zur Wassermenge angestellt.

Aus denselben ist nun klar ersichtlich, dass auch für Chlorwasserstoffsäure mit ihren Neutralsalzen die für Bromwasserstoffsäure mit Bromkalium gefundene Beziehung der Affinitätsstärke proportional der hinzugefügten Salzmenge gilt. Aber auch ein weiterer Irrthum von Löwenthal und Lenssen wird gleichzeitig durch diese Versuche beseitigt,

nämlich der, dass durch Vermehrung der Säure die Wirkung des Neutralsalzes aufgehoben werden solle. Denn die Versuche mit  $\text{ClK}$  und  $\text{Cl}_2\text{Ba}$ , in  $\frac{1}{6}$  normalen Quantitäten der  $\text{ClH}$   $\frac{1}{10}$  norm. zugefügt, entsprechen den Verhältnissen, bei denen Löwenthal und Lenssen arbeiteten, nur ist die Säure noch etwas concentrirter ( $\frac{1}{10}$  norm. gegen  $\frac{2}{26}$  bei Löwenthal und Leussen). Die Resultate zeigen unzweifelhaft, dass ein Wachsen der Affinität stets statthat, und unabhängig von dem Verhältniss von Säure zu Salz ist, welches nur für die Grösse jenes Wachsthums maassgebend erscheint. Und in dieser Beziehung folgt aus den genauen ausgedehnteren Untersuchungen mit Bromwasserstoffsäure, dass gerade bei concentrirteren Säuren dieselbe Salzmenge absolut eine bedeutendere Wirkung ausübt, als bei verdünnteren, während diese Wirkung relativ in gleichem procentischen Verhältniss zur Affinitätsgrösse der Säure an sich steht, die Concentration der Säure sei welche sie wolle. Es correspondirt diese Beziehung mit der in der ersten Abhandlung für die dort untersuchten Säuren gefundene Thatsache, dass der Neutralsalzeinfluss mit zunehmender Stärke der Säure zunimmt (vergl. Tabelle II u. III, dies. Journ. [2] 32, 45), obgleich dort die Abhängigkeit dieser Zunahme freilich nicht in dem einfachen Verhältniss directer Proportionalität steht, sondern eine complicirtere Beziehung angedeutet zeigte.

Durch das soeben Besprochene wird auch Löwenthal-Lenssen's Argumentation für die Abnahme der Salzwirkung bei erhöhter Temperatur hinfällig. Diese stützt sich darauf, dass, da die Wirkung der Säuren durch Temperaturerhöhung bekanntlich gesteigert wird, eine Temperaturerhöhung einer Vermehrung von Säure gleich sei, in diesem Fall aber nach Löwenthal-Lenssen Abnahme der Salzwirkung bis zum Verschwinden derselben eintreten sollte, also auch bei Temperaturerhöhung entsprechend Gleiches stattfinden müsse.

Bezüglich der übrigen Punkte sind meine Resultate im Einklang mit denen von Löwenthal und Lenssen, nur lassen sie die statthabenden Beziehungen, weil ziffermässig erbracht, näher erkennen und besser beurtheilen. Anderer-

seits sind meine Versuche noch nicht so weitschichtig durchgeführt, wie die von Löwenthal und Lenssen. Dies gilt namentlich für das Verhältniss der Inversions-, resp. Affinitätsconstanten bei derselben Säure und verschiedenen Basen der zugefügten Salze. Ist aus den kurzen Noten über die Inversionsconstanten von Chlorwasserstoffsäure mit ihren Neutralsalzen (Chlorkalium und Chlorbaryum) freilich schon ersichtlich, dass Differenzen im Zuwachs mit der Aenderung der Base (spec. im Verhältniss von 16,5:15,2) statthaben und auch beim Vergleich von  $(\text{ClH} + \text{ClK})^{1/10}$  norm. mit  $(\text{BrH} + \text{BrK})^{1/10}$  norm. gegen  $\text{ClH}^{1/10}$  norm., resp.  $\text{BrH}^{1/10}$  norm. die durch das Neutralsalz erzeugte Steigerung der Inversionsconstanten (spec. im Verhältniss<sup>1)</sup> von 16,5:23,5) variirt, so bedarf die zuverlässige Fixirung dieser Verhältnisse einer eingehenderen Untersuchung für verschiedene Concentrationen von Säure und Salz, welche ich in der Folge auszuführen beabsichtige.

Vorläufig lassen sich jedoch — auf Grund der bisher ausgeführten Versuche — folgende Thesen für die einbasischen Säuren, welche durch ihre Neutralsalze in ihrer Affinität gestärkt werden, formuliren:

1. Jede Säure hat für jede Concentration eine bestimmte Inversionsconstante, welche mit ihrer Affinitätsgrösse in regelrechter Beziehung steht (Ostwald, dies. Journ. [2] 29, 401, 402).

2. Die Affinitätsgrössen derselben Säure bei verschiedenen Concentrationen stehen in bestimmtem, gesetzmässigen Zusammenhang unter einander und auch mit denen anderer Säuren (Ostwald, dies. Journ. [2] 31, 453).

3. Die Affinitätsgrössen der in Rede stehenden Säuren wachsen unter allen Umständen durch hinzugefügtes Neutralsalz (spec. auch dem kleiner Salz- und grosser Säuremenge (Tab. XVII—XXIV dieser Abhandlung).

4. Die Grösse der Affinitätsstärkung durch hinzugefügtes Neutralsalz wächst mit der Affinitätsgrösse der Säure an sich (1. Abhandlung, dies. Journ. [2] 32, 45. Tab. II).

<sup>1)</sup> Bemerkenswerth ist, dass dieses Verhältniss für  $1/10$  Normalität fast genau mit dem für  $1/4$  Normalität gefundenen (s. dies. Journ. [2] 32, 45) 8:11,5 oder 16,5:23,7 übereinstimmt.

5. Die Affinitätsstärkung erfolgt bei gleichbleibender Säuremenge proportional der hinzugefügten Salzmenge (Tab. XII—XVI dieser Abhandlung).

6. Die Affinitätsstärkung bei gleicher Salzmenge und verschiedenen Concentrationsgraden derselben Säure steht im Verhältniss der Affinitätsgrössen der verschieden concentrirten Säuren an sich (Uebersichtstabelle 1 Abtheilung 8 dieser Abhandlung).

7. Da letztere nach einem bestimmten Gesetz sich ergeben (s. oben Punkt 2), so kann man den Neutralsalzeinfluss für alle möglichen Verhältnisse von Säure und Salz (nach Punkt 5 und 6) errechnen, wenn man nur die Inversionsconstante für eine bestimmte Säureconcentration und eine zweite für eine bestimmte Säureconcentration mit einer beliebigen — aber genau abgewogenen — Menge Neutralsalz gefunden hat (s. diese Abhandlung, das Beispiel für  $(\text{BrH} + \text{BrK}) \frac{2}{3}$  norm. p. 275).

8. Die Inversionsconstanten, resp. Affinitätsgrössen aller Säuren, wachsen mit steigender Temperatur in nahezu gleichbleibendem Verhältniss (s. 1. Abhandl. dies. Journ. [2] 32, 51).

9. Die Affinitätsstärkung der Säuren durch hinzugefügtes Neutralsalz sinkt mit steigender Temperatur (ebenda S. 55).

10. Der Werth für die Drehung derselben Invertzucker- menge wird sowohl durch steigenden Gehalt an Säure als auch an Salz erhöht (vergl. die Endpunkte der mit gleicher Zuckermenge ausgeführten Versuchsreihen).

Leider ist es noch nicht möglich, aus dem bisher zusammengetragenen Untersuchungsmaterial auf sicherem Fundament ein klares Theorem für den Neutralsalzeinfluss aufzustellen, doch ist daraus wohl zu entnehmen, wie ein gesetzmässiger Zusammenhang überall angedeutet liegt und nach weiteren Untersuchungen auf anderen Gebieten wohl auch über kurz oder lang sich klären wird.

Complicirter als bei der Bromwasserstoffsäure offenbarte sich der Einfluss der Neutralsalze bei der Schwefelsäure, welche ich, als Repräsentant<sup>en</sup> der zweibasischen Säuren, zunächst in das Bereich meiner Untersuchungen

zog. War die Bildung sauren Salzes der Grund des die Affinität der Säure schwächenden Einflusses des Neutral- salzes, so war nach den thermochemischen Untersuchungen Thomsen's und den volumchemischen Arbeiten Ostwald's anzunehmen, dass eine fortlaufende Steigerung des schwächenden Einflusses mit Zunahme der Salzmenge statthaben würde. Denn aus jenen Arbeiten folgt, dass in wässriger Lösung die saure Salzbildung keineswegs vollständig statt- hat, wenn eine der Säure äquivalente Menge Neutralsalz der ersteren hinzugefügt ist, sondern freie Säure, saures Salz und Neutralsalz neben einander in bestimmten Verhältnissen sich das Gleichgewicht halten. Mit zunehmender Salzmenge wächst auch die des sich bildenden sauren Salzes nach und nach, erreicht aber erst in der Unendlichkeit ihr Ende. Schon Löwen- thal und Lenssen hatten dies durch ihre Zahlen- daten bestätigt, geben aber eine wenig einleuchtende Erklärung, indem sie sagen „dass das Abstumpfungsvermögen eines neutralen Salzes einer mehrbasischen Säure sich auf alle Äquivalente der vorhandenen freien Säure erstreckt“, weil sie gefunden hatten, dass wenig Neutralsalz bei viel Säure stärker abstumpft, als bei wenig Säure. Nun liegt dies aber einfach daran, dass zur Herstellung des Gleichgewichts zwischen Säure, saurem Salz und Neutralsalz bei viel Säure sich relativ mehr saures Salz bildet, als bei wenig Säure, daher auch dort grössere Abstumpfung (d. h. Affinitätsschwächung) statthut als hier.

Ich lasse zunächst die Resultate meiner Untersuchungen, welche ganz analog wie bei BrH und BrK angestellt sind, folgen. Die Uebersichtstabelle erleichtert, die statthabenden Beziehungen zu erkennen.

Tabelle XXV.

 $\text{SO}_3\text{H}_2$  in 2 Lit. + 174,2 Grm.  $\text{SO}_3\text{K}_2$ .

$t$	1.	2.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	$ac$
0	12,08	12,08	12,08	—	—
68	9,39	9,38	9,34	786,5	11,57
154	9,97	9,49	9,89	1691,0	11,57
284,5	8,99	8,89	8,80	8226,2	11,54
$\infty$	—4,48	—4,50	—4,46	—	11,56

Tabelle XXVI.

SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> in 2 Lit. + 87,1 Grm. SO<sub>4</sub>K<sub>2</sub>.

$t$	1.	2.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	$ac$
0	11,37	11,26	11,31	—	—
45,5	8,83	8,94	8,88	781	16,07
182,0	5,29	5,24	5,26	2117,3	16,04
260,0	1,53	1,69	1,61	4186,2	16,10
∞	-4,41	-4,38	-4,37	—	16,07

Tabelle XXVII.

SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> in 2 Lit.

$t$	1.	2.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	$ac$
0	11,31	10,90	10,90	—	—
23,5	8,71	8,71	8,71	500	21,27
118,5	4,04	4,04	4,04	2427,6	21,59
232,5	0,37	0,30	0,33	4964,6	21,35
∞	-4,34	-4,30	-4,32	—	21,34

Tabelle XXVIII.

SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> in 4 Lit. + 348,4 Grm. SO<sub>4</sub>K<sub>2</sub>.

$t$	1.	2.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	$ac$
0	12,01	12,11	12,06	—	—
128	10,00	10,01	10,08	553,0	4,49
357	7,07	7,10	7,08	1605,7	4,50
476	5,61	5,72	5,66	2122,9	4,46
∞	-4,49	-4,49	-4,49	—	4,48

Tabelle XXIX.

SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> in 4 Lit. + 174,2 Grm. SO<sub>4</sub>K<sub>2</sub>.

$t$	1.	2.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	$ac$
0	12,41	12,34	12,37	—	—
126	9,60	9,60	9,60	785,5	6,24
357	5,61	5,63	5,64	2224,4	6,23
469	4,23	4,13	4,18	2906,2	6,20
∞	-4,40	-4,34	-4,37	—	6,32

Tabelle XXX.

SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> in 4 Lit.

$t$	1.	2.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	$ac$
0	12,50	12,47	12,48	—	—
126	8,21	8,21	8,21	1274	10,12
357	3,04	3,03	3,03	3590	10,06
467,5	1,43	1,37	1,40	4678,5	10,01
∞	-4,29	-4,35	-4,32	—	10,06



Tabelle XXXI.  
SO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in 20 Lit. + 871,0 Grm. SO<sub>2</sub>K<sub>2</sub>.

<i>t</i>	1.	2.	Mittel	$\log \frac{b}{b-a}$	<i>ac</i>
0	13,01	12,90	12,95	—	—
482	11,99	11,41	11,40	410,4	0,852
1496,5	8,60	8,52	8,56	1279,2	0,855
1889,5	7,67	7,68	7,67	1598,0	0,848
∞	-4,22	-4,28	-4,25	—	0,850

Tabelle XXXII.  
SO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in 20 Lit. + 348,4 Grm. SO<sub>2</sub>K<sub>2</sub>.

0	13,03	12,92	12,97	—	—
481	10,88	10,89	10,86	570	1,18
1506,5	7,17	7,21	7,19	1782,2	1,18
1900,0	5,06	6,03	5,99	2267,6	1,19
∞	-4,19	-4,19	-4,19	—	1,18

Tabelle XXXIII.  
SO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in 20 Lit. + 174,2 Grm. SO<sub>2</sub>K<sub>2</sub>.

0	12,87	12,94	12,90	—	—
248	11,53	11,59	11,56	354,2	1,46
1398,5	6,34	6,37	6,35	2094,2	1,49
2877,5	2,23	2,17	2,20	4260,0	1,48
∞	-4,20	-4,24	-4,22	—	1,48

Tabelle XXXIV.  
SO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in 20 Lit.

0	13,20	13,04	13,02	—	—
448	9,87	9,87	9,87	879,5	1,98
1482,5	4,40	4,40	4,40	3023,5	2,04
1877,0	3,16	3,03	3,09	3744,0	1,99
∞	-4,16	-4,18	-4,17	—	2,00

Uebersichtstabelle 2.

für	Inversionsconstante											
	Säure allein	berechn.	Säure + SO <sub>2</sub> K <sub>2</sub> 1/10 norm.	Abnahme	Säure + SO <sub>2</sub> K <sub>2</sub> 1/5 norm.	Abnahme	Säure + SO <sub>2</sub> K <sub>2</sub> 1/2 norm.	Abnahme	Säure + SO <sub>2</sub> K <sub>2</sub> 1/10 norm.	Abnahme	Säure + SO <sub>2</sub> K <sub>2</sub> 1/5 norm.	Abnahme
SO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 1/10 norm.	21,34	20,00	11,56	45,8%	16,07	24,7%	—	—	—	—	—	—
SO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 1/5 norm.	10,06	10,00	4,48	55,5%	6,22	38,2%	—	—	—	—	—	—
SO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 1/2 norm.	2,00	—	—	—	0,85	57,5%	1,18	41%	1,48	26%	—	—

Wie ersichtlich, ist von einer Beziehung proportional der Salzmenge bei gleich concentrirter Säure und variabler Salzmenge bei 1/10 Normalität nicht die geringste Andeutung,

während mit Concentration der Säure die Verhältnisse sich der Proportionalität nähern. Die Zahlen für  $\frac{1}{10}$ , normale Schwefelsäure zeigen verhältnissmässig der Proportionalität nahe liegende Werthe.

Die bei Bromwasserstoffsäure constatirte gleichbleibende procentale Aenderung bei allen Concentrationen für gleiche Salzengen ist bei der Schwefelsäure absolut nicht vorhanden (Abtheilung 2 und 3, Spalte 2). Während aber die verschieden concentrirten Bromwasserstoffsäuren ein beträchtlich überproportionales Wachsthum der Inversionsconstanten mit steigender Concentration aufweisen, ist dasselbe für Schwefelsäure ein relativ geringes, zwischen  $\frac{1}{10}$  und  $\frac{1}{2}$  Normalität der Proportionalität liegend.

Wie schon bei dem Vergleich der Inversionsconstanten der zweibasischen Säuren an sich und mit ihren Kalisalzen (1. Abhandlung dies. Journ. 32, 45, 46, Tab. III) bemerkt, complicirt sich der Neutralsalzeinfluss durch die Bildung sauren Salzes in einer Weise, welche die statthabenden Gesetzmässigkeiten viel schwerer wird erkennen lassen, als bei den vorher besprochenen einbasischen Säuren. Aus dem bisher Gefundenen kann man nur folgern:

1. Bei derselben Salzmenge wird die verdünnte Säure relativ am meisten beeinflusst.
2. Bei derselben Säureconcentration wirkt die geringste Salzmenge relativ am stärksten.

Wie schon bei Besprechung der Resultate mit  $\text{BrH}$  und  $\text{ClH}$  bemerkt, werde ich die in Rede stehenden Untersuchungen in Anknüpfung an jene Resultate fortsetzen und vielleicht auch dazu übergehen, den Neutralsalzeinfluss auf anderen Gebieten zu studiren, um eine möglichst weitgehende Uebersicht der einschlägigen Beziehungen zur Klärung ihrer Begründung zu erzielen.

Hrn. Prof. Dr. Ostwald sage ich zum Schluss für das andauernde Interesse, das er vorstehenden Untersuchungen hat angedeihen lassen und das dieselben wesentlich förderte, meinen wärmsten Dank.

Riga, Polytechnicum im Januar 1886.

## Ueber Melamverbindungen;

von

Peter Klason.

## M e l a m.

Bekanntlich erhielt Liebig durch Erhitzen von Rhodanammonium als Rückstand einen pulverigen, indifferenten Körper, der, mit Kalilauge gereinigt, die Zusammensetzung  $C_6H_6N_{11}$  hatte und von Liebig Melam genannt wurde. Der Rückstand an und für sich wird auch „rohes Melam“ genannt.

Um eine nähere Kenntniss des rohen Melams zu erhalten, wurden 325 Grm. Rhodanammonium bei  $260^\circ$  im Oelbade erhitzt bis der Rückstand fest wurde, und keine oder doch sehr wenige Dämpfe mehr entstanden. Der Rückstand wog 125 Grm. und war weiss mit einem schwachen Anfang von gelb. Dieser wurde sehr fein pulverisirt und mit grossen Mengen Wasser ausgekocht. Was hierbei ungelöst blieb, (Melam und Melem) wog 40 Grm. In Lösung waren somit 85 Grm. gegangen. Die Lösung wurde mit Soda versetzt und concentrirt. Aus der Lösung krystallisirten 26 Grm. Melamin. Da dieses im rohen Melam als rhodanwasserstoffsäures Salz vorhanden war, bestand folglich etwa die Hälfte des in Lösung Gegangenen aus rhodanwasserstoffsäurem Melamin. Die andere Hälfte des in Lösung Uebergegangenen bestand aus Rhodanwasserstoff und anderen nicht näher zu bestimmenden Substanzen.

Der Theil des rohen Melams, welcher sich in siedendem Wasser nicht löste (40 Grm.), wurde in der Kälte mit verdünnter Kalilauge behandelt, wobei Rhodanwasserstoff 5 Grm. in Lösung gingen. Der Rückstand wurde analysirt. Es ergaben sich Zahlen, die auf ein Gemisch von etwa gleichen Theilen Melam und Melem deuteten. 35 Grm. dieser nun schwefelfreien Produkte wurden mit 140 Grm. Kalihydrat, in 8 Lit. Wasser gelöst, auf dem Wasserbad 24 Stunden erwärmt. Es gingen 19 Grm. in Lösung. Die Lösung wurde mit Salzsäure versetzt, und die ausgefallte Substanz, nachdem sie ausgewaschen war, wurde in warmer

Sodalösung gelöst. Nach dem Erkalten krystallisirte der grösste Theil aus, und bestand aus Ammelin. Die rückständige kalte Sodalösung enthielt etwas Ammelid.

Der durch die Kalilauge noch ungelöste Theil wog 16 Grm. Er wurde analysirt. Es fanden sich beinahe die für Melem berechneten Zahlen. Er wurde mit conc. Kalilauge (1 Theil Kalihydrat, 2 Theile Wasser) erwärmt, bis bei Zusatz von Wasser kein Niederschlag entstand. Die Lösung enthielt nur Ammelid und sehr wenig Cyanursäure.

Diese Untersuchung berichtigt somit ältere Angaben von Liebig und die Anderer. Erstens geht daraus hervor, dass Melamin nicht aus Melam entsteht durch einen Hydrationsprocess, wie Liebig, Claus und Andere angenommen haben, sondern dass alles Melamin, welches die betreffenden Verfasser aus Melam durch Kochen mit Kalilauge dargestellt haben, schon in dem Ausgangsprodukt als rhodanwasserstoffsäures Salz vorhanden ist. Weiter folgt aus der Untersuchung, dass der sogenannte reine Melam, erhalten aus dem Rohprodukt durch Behandlung mit Wasser und Kali, kein chemisches Individuum ist mit der von Liebig angegebenen Zusammensetzung  $C_6H_8N_{11}$ , sondern ein Gemisch von diesem (Melam) und Melem von der Zusammensetzung  $C_6H_7N_{10}$ , wozu mehr oder weniger Melem kommt, je nach der Stärke des Erhitzens.

Liebig's „reines Melam“ ist somit ein Gemisch von Melam und Melem. Vollständig können diese nicht von einander getrennt werden. In folgender Weise können daraus kleine Mengen reines Melam gewonnen werden. Die Mischung von Melam und Melem wird mit bedeutenden Mengen sehr verdünnter Salzsäure gekocht. Es wird filtrirt, und das Filtrat mit Kalilauge im Ueberschuss versetzt. Was dabei niederrfällt ist Melam, beinahe frei von Melem.

Melam ist ein farbloses, in Wasser unlösliches, in Säuren einigermaßen lösliches Pulver. Melam ist eine schwache Base. In dem rohen Melam kommt Melam als rhodanwasserstoffsäure Verbindung vor. Den basischen Charakter verräth auch die Erwärmung, welche beim Mischen mit conc. Schwefelsäure eintritt.

Melam ist dadurch charakterisirt, dass es mit Säuren oder Alkalien ausschliesslich in Ammelin und Ammoniak übergeführt wird. Seine Constitutionsformel muss somit folgende sein:  $(\text{NH}_2)_2\text{C}_3\text{N}_3\text{NHO}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_2$ .

#### Melem.

Diese Verbindung, welche ich schon vorher durch Erhitzen von Trithiocyanursäure bis  $360^\circ$  erhalten habe<sup>1)</sup>, ist auch, wie oben erwähnt, ein Bestandtheil von Liebig's Melam. Es kann daraus in beinahe reiner Form erhalten werden durch Ausziehen des Melams mittelst warmer verdünnter Kalilösung (1 Theil Melam, 4 Theile Kalihydrat, 80 Theile Wasser etwa 24 Stunden lang auf dem Wasserbade). Durch diese Behandlung geht Melam in Ammelin über, während Melem nur wenig angegriffen wird.

In ihren äusseren Eigenschaften sind Melem und Melam sich vollständig ähnlich. Auch Melem ist als eine schwache Basis anzusehen.

Melem unterscheidet sich aber von Melam in der Beziehung, dass es mit concentrirten Säuren oder Alkalien ausschliesslich in Ammelid und Ammoniak übergeführt wird.

Die Ueberführung von Melem in Ammelid gelingt am besten entweder durch Kochen mit conc. Kalilauge (1 Theil Kalihydrat, 2 Theile Wasser), bis bei Zusatz von Wasser keine Fällung eintritt, oder auch durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure, bis eine Probe in Wasser sich klar löst. Seine Spaltungsprodukte, Ammelid und Ammoniak, führen zu folgender Constitutionsformel für Melem:



#### Melon.

Melon ist bekanntlich der gelbe Körper, welcher bei gelindem Glühen verschiedener Rhodan- (resp. Cyanur-)verbindungen zurückbleibt, wie Melamin, Ammelin, Ammelid, Melam, Melem, Pseudoschwefelcyan, Persulfocyanursäure und andere.

Berzelius beobachtete diese Verbindung zuerst bei der Destillation von Rhodanquecksilber. Liebig untersuchte dieselbe näher. Er stellte Melon dar, theils aus Pseudo-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 83, 118.

schwefelcyan, theils aus Melan. Liebig fasste diese Verbindung als freies Radikal auf und gab derselben die Formel  $C_6N_6$ .

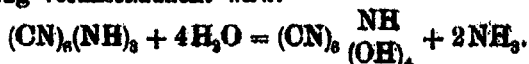
Die Untersuchung von Liebig erfuhr eine sehr heftige Opposition von Vöckel sowie von Laurent und Gerhardt.

Vöckel erhielt beim Erhitzen von Rhodanammonium einen Körper, welchen er Glaucen nannte und die Formel  $C_6H_2N_6$  zuertheilte. Dieser muss mit Melon identisch sein.

Laurent und Gerhardt haben diesen Körper einer ausführlichen Untersuchung unterworfen. Sie haben denselben in den verschiedensten Weisen dargestellt und die jetzige Formel des Melons  $C_6H_2N_6$  aufgestellt.

Das Verhalten des Melons zur Kalilauge zeigt auch, dass diese Formel die richtige sein muss, und dass dem Melon die Constitutionsformel:  $C_6N_6(NH)_6C_3N_3$  zugetheilt werden muss.

Liebig's Analysen und Henneberg's Untersuchungen zufolge entsteht nämlich bei Einwirkung von Alkalien in erster Linie Cyamelursäure und Ammoniak, was durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:



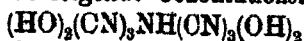
Bei kräftiger Einwirkung geht die Cyamelursäure in Cyanursäure und Ammoniak über.

Es wurde seiner Zeit behauptet, dass Melonwasserstoff durch Behandeln von Melon mit Kalilauge entsteht, eine Angabe, welche in vielen Handbüchern, z. B. denen von Beilstein, zu finden ist. Gmelin war der erste, welcher angiebt, dass bei weniger intensiver Behandlung von Melon mit Kalilauge grosse Mengen Melonwasserstoff in die Kalilauge übergehen. Liebig nahm auch anfangs an, dass Melon als freies Radikal mit Kalilauge in Melonwasserstoff und Melonsäure (Cyamelursäure) überging, was mit seiner Theorie übereinstimmend war. Obwohl Liebig sich in seinen vielen nachfolgenden Untersuchungen des Melonwasserstoffs alle erdenkliche Mühe gab, neue Methoden ausfindig zu machen, um diesen Körper zu erhalten, so stellte es sich doch heraus, dass Melon allein nicht in diese Verbindung übergeführt werden kann; es musste noch eine Rhodanverbindung hinzugefügt werden.

Cyamelursäure.

Nach Henneberg's Untersuchungen entsteht diese Säure durch Behandeln von Melon mit Kali. Sie entsteht nach Henneberg auch aus Melonkalium durch längere Behandlung mit Kali. Von Kali wird sie schliesslich in Cyanursäure übergeführt.

Die Entstehung von Cyamelursäure aus Melon und ihre Ueberführung in Cyanursäure und Ammoniak macht es klar, dass Cyamelursäure folgende Constitutionsformel hat:



oder richtiger ein Anhydrid davon  $(\text{CN})_6\text{O}(\text{NH})(\text{OH})_2$ .

Cyamelon (Melonwasserstoff nach Liebig).

Ueber diese Verbindung wurde seiner Zeit eine sehr intensive Polemik geführt. Sie wurde zuerst von Gmelin durch Erhitzen von gelbem Blutlaugensalz mit Schwefel gewonnen und von ihm als eine Verbindung des Radikals Melon mit Wasserstoff aufgefasst. Liebig erhielt darauf diese Verbindung durch Erhitzen von Melon mit Rhodankalium oder durch Erhitzen von Rhodankalium mit Antimon- oder Wismuthchlorid. Dem Melonkalium wurde die Formel  $\text{C}_3\text{N}_3\text{K}_2$  zu getheilt. Laurent und Gerhardt führten Melonkalium als Melon auf, in welchem Wasserstoff durch Kalium ersetzt wurde. Der letzten Untersuchung Liebig's<sup>1)</sup> zufolge kommt Melonwasserstoff eine ganz andere Formel zu, nämlich  $\text{C}_9\text{N}_{13}\text{H}_3$ . Da nun Melonwasserstoff weder direkt aus Melon entsteht, noch wasserstoffreicher als dieses ist, sondern umgekehrt, erlaube ich mir den Namen Cyamelon für diese Verbindung vorzuschlagen, um damit anzudeuten, dass er noch mehr Cyan enthält, als Melon selbst.

Sowohl nach Liebig als nach Henneberg giebt Cyamelon beim Behandeln mit Kali als einzige Zersetzungsprodukte Cyamelursäure und Ammelid. Cyamelon enthält somit das Radical Cyanur dreimal, und seiner Constitution entspricht somit die Formel  $(\text{C}_3\text{N}_3)_3$   $\begin{matrix} (\text{NH})_3 \\ \text{N} \end{matrix}$ . Cyamelon ist somit sowohl ein Imid wie ein Nitril.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 95, 257.

## Ueber normale Melamine;

von

Peter Klason.

Normale Melamine sind zu gewinnen durch Einwirkung von Aminbasen auf Cyanurchlorid oder auf die Aether der Cyanursäure oder Thiocyanursäure. Bei Cyanurchlorid verläuft diese Einwirkung in zwei Stadien. Bei gewöhnlicher Temperatur werden zwei Chloratome eliminirt. Das dritte Chloratom wird erst bei einer höheren Temperatur von der Base angegriffen. Bei der Einwirkung von Aminbasen auf die Cyanursäure- und Thiocyanursäure-Aether tritt die Substitution stufenweise ein und alle drei Stadien können leicht nachgewiesen werden. Es liegt somit auf der Hand, dass eine beinahe unzählige Menge von vollständigen und partiellen Melaminen dargestellt werden können.

Schon Liebig und namentlich Laurent und Gerhardt haben angefangen, solche darzustellen durch Einwirkung von Ammoniak- und Aminbasen auf Cyanurchlorid. Im Besitz einer Methode, wodurch Cyanurchlorid, und somit auch andere Cyanurverbindungen leicht dargestellt werden können, habe ich natürlich auch versucht, unsere Kenntniss der Melamine zu erweitern, eine Arbeit, die schon vor mehreren Jahren angefangen, erst vor einem Jahre zum Abschluss gebracht worden und seit Anfang vorigen Jahres im Druck vorliegt.<sup>1)</sup>

In diesem Sommer hat A. W. Hofmann dasselbe Thema behandelt und die Resultate seiner Forschungen in zwei Abhandlungen in den Berichten der chem. Gesellschaft niedergelegt. Ich kann mich somit in der Hauptsache darauf beschränken, auf das Referat meiner Untersuchungen in den Berichten, Bd. 18, S. 496 und namentlich auf Hofmann's ausführliche Abhandlungen zu verweisen. Ich will hier nur über die Untersuchungen und Angaben berichten, die noch nicht von Hofmann erwähnt sind.

## Melamin.

Melamin wurde bekanntlich zuerst von Liebig dargestellt aus den Rückständen, welche durch Erhitzen des Rhodanammoniums erhalten werden.

<sup>1)</sup> Bihang till k. Svenska Vet. Akad. Handlingar 10, Nr. 6.



Durch Einwirkung von Ammoniak auf Cyanurchlorid erhält man Chlorcyanurdiamid, von Laurent und Gerhardt Chlorocyanamid genannt. Dieser Körper kann nun leicht in Melamin übergeführt werden durch Einwirkung von Ammoniak bei etwa 140°, wobei man Melamin sogleich in schönen Krystallen erhält.

Da es sich im Laufe der Untersuchung herausstellte, dass die von Hofmann durch Polymerisation von substituirten Cyanamiden erhaltenen Melamine isomer sind mit substituirten Melaminen, aus Cyanurchlorid dargestellt, so war es von grosser Wichtigkeit, zu erfahren, ob Melamin selbst in verschiedener Weise dargestellt, immer derselbe Körper ist oder nicht. Da Melamin nicht schmilzt, so habe ich geglaubt, dass die Untersuchung der krystallographischen Charaktere am leichtesten und sichersten zur Beantwortung dieser Frage führen werde.

Liebig stellte bekanntlich Melamin dar durch mehrstündiges Kochen von sogenanntem rohem Melam mit Kalilauge und glaubte, dass Melam dabei theilweise in Melamin übergehe. Derselben Meinung war auch Claus<sup>1)</sup>, der durch Versuche die für die Melaminbildung günstigsten Bedingungen feststellte. Volhard<sup>2)</sup> giebt sogar an, dass Melam vollständig in Melamin übergehe beim Erhitzen mit Ammoniak bei 150°. Jäger's Angabe<sup>3)</sup> zufolge wird Melam beim Mischen mit conc. Schwefelsäure und nachherigem Erhitzen bis 100° in Melamin übergeführt.

In der That aber verhält die Sache sich so, das Melam keineswegs in Melamin übergeführt werden kann, sondern dass das Melamin, welches daraus dargestellt worden ist, schon darin präexistirt, und zwar als rhodanwasserstoffsaures Salz (s. vor. Abhandl.) Die einfachste Methode, um Melamin aus rohem Melam darzustellen, besteht darin, das Melam sehr fein zu pulverisiren und wiederholt mit siedendem Wasser oder noch besser mit einer heissen schwachen Sodalösung auszuziehen. Die klare Lösung wird mit Soda versetzt und eingedunstet.

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 9, 1915.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 9, 29.

<sup>3)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 9, 1554.

Bei gehöriger Concentration krystallisirt das Melamin aus, welches durch Umkrystallisiren leicht zu reinigen ist. Dieses Melamin ist sicher gebildet worden durch Polymerisation von aus Thioharnstoff in erster Hand entstandenem Cyanamid.

Die krystallographischen Untersuchungen haben nun ergeben, dass das in dieser Weise dargestellte Melamin identisch ist mit dem aus Cyanurchlorid erhaltenen.

Dr. M. Weibull, welcher freundlichst diesen Theil der Untersuchungen ausgeführt hat, giebt darüber folgende Mittheilungen: „Die krystallographische und optische Untersuchung hat die Identität zwischen Melamin aus Cyanurchlorid und Melamin aus Melam dargethan. Die Krystalle sind ziemlich durchscheinend. Sie zeigen ein kurzes monoklines Prisma (110) von der basischen Fläche (001) begrenzt; sie sind tafelförmig. Die stumpfen Ecken sind von dem Klinodoma (011) abgestumpft. Die Spaltbarkeit nach (001) ist ziemlich deutlich, die nach (110) sehr undeutlich.

In der folgenden Winkeltafel sind die Krystalle A aus Cyanurchlorid, die Krystalle B aus Melam dargestellt.

	A		B	Berechnet
	I.	II.		
110:110	74° 52'	74° 45'	74° 53'	—
110:001	—	76° 59'	76° 52'	—
001:011	41° 56'	42° 15'	—	—
011:110	45° 27'	45° 19'	—	45° 29' 40"
011:110	68° 57'	—	—	68° 26'

$$a:b:c = 1,4091:1:0,9783$$

$$\beta = 68^\circ 13'.$$

Nur die basische Fläche (001) zeigt starken Glanz.

Die Auslöschung ist diagonal. Die Ebene der optischen Axen fällt mit der Symmetrieebene zusammen. Im convergenten, polarisirten Licht zeigen dünne Tafeln nach (001) den Austritt der einen Axe am Rande des Präparates bei dem spitzen Winkel, welchen das Prisma bildet. Durch Drehung der Horizontalaxe in Schneider's Polarisations-Apparat tritt diese Axe deutlich hervor. Die Dispersion ist hier deutlich:  $\rho < \epsilon$ . Die Doppelbrechung ist negativ. Die erste Mittellinie weicht nicht allzu sehr von der  $a$ -Axe ab.

Diese Resultate können nicht in Uebereinstimmung mit Liebig's Angaben<sup>1)</sup> gebracht werden. Er kennzeichnet Melamin als rhombisch mit dem Axensystem

$$a:b:c = 0,43:1:0,538$$

und sagt, dass die auftretenden Flächen pyramidal sind.“

Die Zusammensetzung des Doppelsalzes von salzsaurem Melamin und Platinchlorid habe ich genau ebenso gefunden wie Hofmann, nämlich  $2[C_3N_3(NH_2)_3HCl]PtCl_4 + 2H_2O$ .

#### Normales Trimethylmelamin.

Die Eigenschaften dieser Verbindung hat schon Hofmann ausführlich beschrieben. Die Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether, die Zusammensetzung der beiden Platinsalze, die Zersetzung mit Salzsäure bei hohen Temperaturen in Cyanursäure und Methylamin habe ich auch gefunden. Ich habe nur hinzuzufügen, dass die Base bei 360° langsam aber ohne Zersetzung überdestillirt, und dass ihr Schmelzpunkt bei 115° liegt.

Bei der Darstellung habe ich, anstatt in methylalkoholischer Lösung, wie Hofmann gethan, in Aetherlösung gearbeitet. Da nämlich Cyanurchlorid von Alkoholen leicht angegriffen wird, war zu erwarten, dass die Reaction reiner in Aetherlösung verläuft. Ich leitete somit Methylamingas in eine Aetherlösung von Cyanurchlorid unter Abkühlung. Es bildete sich Chlorcyanurdimethyldiamin ohne Nebenprodukte, welches beim Erhitzen mit Methylamin vollständig in Trimethylmelamin überging. Hofmann erhielt dagegen in methylalkoholischer Lösung zwei Nebenprodukte, nämlich Dimethylammelin und Methylamin-oxymethyl-cyanurchlorid.

#### Normales Triäthylmelamin.

Diese Verbindung wurde genau in derselben Weise dargestellt, wie die vorige. Cyanurchlorid wurde in Aether gelöst und unter Abkühlung Aethylamingas eingeleitet, bis eine dauernde alkalische Reaction eintrat. Es bildete sich Chlorcyanurdiäthyldiamin, das nicht näher untersucht wurde. Unter starker Abkühlung wurde dieses mit Aethylamingas gesättigt und mehrere Stunden etwas über 100° erhitzt. Die

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 10, 18.

Lösung wurde verdunstet, mit Kali versetzt, und die Base mit Aether ausgezogen. Triäthylmelamin ist äusserst leicht löslich in Alkohol und Aether, aber schwieriger in siedendem Wasser, aus welchem es in Nadeln krystallisirt. Die Base schmilzt bei 73°. Ihre Salze mit den gewöhnlichen Säuren sind leicht löslich, zerfliesslich und krystallisiren in Nadeln. Mit Platinchlorid wurden zwei Salze gewonnen, das eine von der Zusammensetzung;  $C_6H_{18}N_6 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ , das zweite  $(C_6H_{18}N_6HCl)_2PtCl_4$ , somit genau wie bei Trimethylmelamin. Wie in der Methylreihe, scheint das erste durch Behandeln mit Wasser in das Platinärmere überzugehen.

#### Normales Triphenylmelamin.

Diese Verbindung wurde nach demselben Schema wie die vorigen dargestellt, somit durch Einwirkung von Anilin auf eine Aetherlösung von Cyanurchlorid, wobei Chlorcyanurdiphenyldiamin entsteht, welches beim Erhitzen mit Anilin auf etwa 150° vollständig in Triphenylmelamin übergeht.

In gewöhnlichen Lösungsmitteln gar nicht oder doch sehr schwer löslich, löst es sich in siedendem Eisessig in ziemlicher Menge. Beim Abkühlen krystallisirt es wieder in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 225°. Bei 360° sublimirt es langsam ohne Zersetzung und ohne in die Isoverbindung überzugehen. Erst gegen 200° wird es von Salzsäure vollständig in Cyanursäure und Anilin zerlegt. Die Verbindung ist gegen Säuren indifferent. Sie wird zwar in sehr geringer Menge in siedender Salzsäure gelöst, aber fällt beim Erkalten wieder aus. Dieser Verbindung scheinen somit alle basischen Eigenschaften abzugehen.

#### , Normales p-Tritolylmelamin.

Aus Cyanurchlorid und p-Toluidin erhält man p-Tritolylmelamin in derselben Weise wie die vorige Verbindung; es ist indifferent, unlöslich oder sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Am besten erreicht man seinen Zweck mit Eisessig, woraus es in Nadeln krystallisirt (Schmelzpunkt 283°). Dasselbe wird nur schwierig von Salzsäure zersetzt.

Von Chlorcyanurdiaminen ausgehend, können unzählige

Melamine dargestellt werden. Ich will hier nur Monophenylmelamin erwähnen.

### Normales Monophenylmelamin.

Diese Verbindung wurde aus Chlorcyanurdiamin und Anilin durch Erhitzen bis 150° erhalten. Monophenylmelamin ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und krystallisirt in Prismen (Schmelzpunkt 284°).

Monophenylmelamin hat basische Eigenschaften und giebt mit Salzsäure ein ziemlich schwer lösliches Salz, welches mit Platinchlorid das Doppelsalz  $2[C_3N_3NHC_6H_5(NH_2)_2HCl]PtCl_4$  bildet.

### Normales Ammelin.

Bekanntlich hat Liebig aus Melam Körper dargestellt, die ihrer Zusammensetzung nach zwischen Cyanursäure und Melamin stehen, und da sie aus Cyanurverbindungen entstehen und wieder in solche übergehen, so gehören sie unzweifelhaft zu denselben; es sind die Verbindungen: Ammelin, Ammelid und Melanurensäure. Da, wie ich zeigen werde, Liebig's Ammelid wirklich ein Gemisch von Ammelin und Melanurensäure ist, so muss Liebig's Ammelid aus der Reihe von selbständigen Verbindungen entfernt werden. Da aber das Wort Ammelid systematisch besser ist als Melanurensäure und ausserdem als ein älteres den Vorrang hat, so schlage ich vor, den Namen Ammelid anstatt Melanurensäure zu brauchen.

Die Entstehung von ein und demselben Körper, Liebig's Ammelin, habe ich in den folgenden Fällen constatirt.

1. Beim Kochen von Melam mit verdünnter Kalilösung oder verdünnter Salzsäure, sowie durch Behandeln mit conc. Schwefelsäure bei 100°.

2. Durch Behandeln von Chlorcyanurdiamid mit Alkalien oder durch Oxydation von Thioammelid mit übermangansaurem Kali.

3. Beim Kochen der Diamidocyanursäure- oder Diamidothiocyanursäure-Aether mit Salzsäure.

Zu den schon bekannten Eigenschaften von Ammelin kann ich noch folgende hinzufügen.

Aus einer warmen Lösung ausgefällt, erhält man es in kleinen mikroskopischen, baumförmig zusammengewachsenen Nadeln.

Charakteristisch für Ammelin ist, dass es in warmer Sodalösung gelöst wird, aber beinahe vollständig ausfällt bei Abkühlung. Ammelid (die Melanurensäure von Liebig) löst sich auch in Sodalösung, aber krystallisirt nicht wieder aus. Dies ist die einzige Methode, wodurch Ammelin und Ammelid von einander getrennt werden können. Wird diese Operation zweimal wiederholt, so erhält man reine Verbindungen. Reines Ammelin löst sich in conc. wässrigem Ammoniak; nach dem Abkühlen bleibt die Lösung klar.

Von den Salzen des Ammelins will ich hier nur das salzsaure erwähnen. Es scheint noch nicht dargestellt worden zu sein. Es hat die Zusammensetzung  $\text{HO}(\text{CN})_3(\text{NH}_3)_2\text{HCl}$ . Es ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt in kleinen Prismen.

#### Normales Thioammelin.

Diese Verbindung erhält man leicht durch Behandeln von Chloreycanurdiamid mit einer conc. Lösung von Kaliumsulfhydrat; Chloreycanurdiamin wird dadurch bald gelöst. Durch Ansäuern mit Essigsäure krystallisirt Thioammelin aus. Es wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder durch Lösen im Ammoniak und Ausfällen mit Essigsäure gereinigt.

Thioammelin krystallisirt aus siedendem Wasser sogleich nach dem Abkühlen in feinen Nadeln, welche in trockener Form weiche, wollige Massen bilden. Die Verbindung wird leicht von Alkalien, Ammoniak und Mineralsäuren gelöst, aber nicht von Essigsäure. Die Salze mit Säuren sind leicht krystallisirbar. Das schwefelsaure Salz ist schwer löslich und krystallisirt in schönen Prismen. Das salzsaure Salz ist auch ziemlich schwer löslich und krystallisirt in feinen Prismen. Es hat die Zusammensetzung  $(\text{CN})_3(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$ .

Das chlorwasserstoffsäure Salz giebt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag. In Lösungen von anderen ge-

wöhnlichen Metallsalzen entsteht durch Thioammelin kein Niederschlag. 1 Theil Thioammelin löst sich in 310 Theilen siedendem Wasser. Von übermangansauerm Kali wird es bei gewöhnlicher Temperatur zu Ammelin oxydirt.

Es existirt schon ein Thioammelin, von Ponomarew<sup>1)</sup> dargestellt. Dasselbe wurde durch Erhitzen von Pseudoschwefelcyan mit conc. Ammoniak erhalten. Nach Ponomarew löst sich 1 Theil desselben in 145 Theilen Wasser, und es krystallisirt in Körnern. Ich habe versucht, nach dieser Methode die Verbindung zu erhalten, habe sie aber nicht rein bekommen können.

#### Normales Ammelid (Liebig's Melanurensäure).

Dieser Körper ist eben so sehr eine Base wie eine Säure. Seine Entstehung habe ich in den folgenden Fällen constatirt.

1. Melem wird durch Kochen mit conc. Kalilösung oder Behandeln mit conc. Schwefelsäure bei 150° in Ammelid übergeführt.

2. Ammelin geht durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure bei 160° theilweise in Ammelid über.

3. Die Aetherarten der Amidocyanursäure und Amidodithiocyanursäure gehen bei gelindem Erhitzen in Ammelid über.

4. Bei Oxydation von Thioammelin mit übermangansaurem Kali.

Ammelin aus einer warmen Lösung niedergeschlagen, ist ein krystallinisches Pulver, bei starker Vergrößerung aus kleinen prismatischen Krystallen zusammengesetzt. Frei von Ammelin wird es leicht in Ammoniak gelöst. In warmer Sodalösung löst sich das Ammelid, ohne dass beim Abkühlen etwas auskrystallisirt (Methode der Trennung des Ammelins von dem Ammelid).

Da, wie ich gezeigt habe, Liebig's reines Melamin eigentlich aus zwei Körpern besteht, Melamin und Melem, so erhält man immer beim Behandeln dieses Körpers mit Säuren oder Alkalien sowohl Ammelin wie Ammelid, dem Melamin

<sup>1)</sup> Bellstein, Handb. der org. Chemie S. 705.

und Melem entsprechend. Liebig's Formel für Ammelid  $C_6H_6N_6O_3$  ist auch die Formel für gleiche Mol. Ammelin und Ammelid. In der That verhält sich auch ein Gemisch von Ammelin und Ammelid genau wie Liebig's Ammelid. Während somit Ammelid leicht in Ammoniak gelöst wird, Ammelin schwieriger aber doch vollständig, wird ein Gemisch von diesen nur wenig in Ammoniak gelöst und die Lösung ist auch nach längerer Ruhe trübe. Auch zu den Säuren verhält sich ein Gemisch von Ammelin und Ammelid genau wie Liebig's Ammelid. Sowohl Ammelin wie Ammelid geben mit Säuren leicht und wohl krystallisirbare Salze. Ein Gemisch der beiden Körper giebt aber mit Säuren entweder keine Krystalle oder doch undeutliche, genau wie Liebig's Ammelid. In allen den Fällen, in welchen ein Körper mit den Eigenschaften des Ammelids von Liebig erhalten wird, hat also ein Gemisch von Ammelin und Ammelid vorgelegen.

Substituirt Ammeline und Ammelide habe ich nicht dargestellt. Von mir wie von Hofmann sind dagegen einige Verbindungen dargestellt, in welchen das Wasserstoffatom des Hydroxyls oder Hydrothions durch Alkoholradikale substituirt worden ist. Sie werden erhalten durch Einwirkung von Ammoniak auf die Cyanursäure- und Thiocyanursäure-Aether. Ich führe hier nur solche an, die nicht schon von Hofmann erwähnt sind.

#### Amidodithiocyanursäures Aethyl.

Aethylthiocyanurat wurde mit alkoholischem Ammoniak bis auf  $180^\circ$  erhitzt. Ausser einer geringen Menge von noch unangegriffenen Substanzen wurden als Produkte erhalten: amidothiocyanursäures Aethyl und diamidodithiocyanursäures Aethyl. Dieselben wurden in folgender Weise von einander getrennt. Nachdem das alkoholische Ammoniak verdunstet war, wurde der Rückstand mit Aether behandelt. Hierbei bleibt diamidodithiocyanursäures Aethyl ungelöst zurück. Die Aetherlösung wurde verdunstet und der Rückstand mit alkoholischem Ammoniak behandelt. Das Aethylthiocyanurat wird hierbei entfernt. Das amidodithiocyanursäure Aethyl



bleibt, als in alkoholischem Ammoniak sehr schwer löslich, zurück. Nach wiederholten Operationen erhält man die Verbindungen rein.

Amidodithiocyanursäures Aethyl bildet schöne Krystalle, ist in Aether und Schwefelkohlenstoff sowie in Alkohol leicht löslich, schwer löslich in alkoholischem Ammoniak (Schmelzpunkt 112°). Die Verbindung hat basische Eigenschaften. Beim Behandeln mit Säuren wird Thioäthyl sehr leicht durch Hydroxyl ersetzt, es entsteht Ammelid.

Dr. Weibull hat darüber folgende krystallographische Mittheilung gemacht:

„Rhombische Krystalle mit Prisma (110) von 67° 35' und Makrodoma (101). Das Prisma ist fein gestreift nach der *h*-Axe. Die Krystalle spalten sich am besten nach (101). Die scharfe Kante des Prismas ist bisweilen wie geflossen, wahrscheinlich das Brachypinakoid andeutend.

Winkeltafel:				
		Gefunden:		Berechnet:
		I.	II.	
110:110	67° 35'	—	—	—
110:101	65° 8'	65° 10'	65° 12,25'	—
101:110	60° 36,5'	60° 41'	—	—

Aus den mit \* bezeichneten Winkeln wird das folgende Axenverhältniss berechnet:

$$a : b : c = 0,6692 : 1 : 0,8912.$$

Die Auslöschung ist gerade und am Spaltblättchen nach dem Doma tritt eine Axe in solcher Lage hervor, dass die Axenebene mit dem Brachypinakoid parallel ist. Die spitze Bisectrix fällt mit der *c*-Axe zusammen, und Messungen der Axenwinkel in Schneider's Apparat gaben 58° für weisses Licht.“

#### Diamidothiocyansäures Aethyl.

Diese Verbindung ist unlöslich in Aether, löslich in Alkohol. Sie krystallisirt in Prismen oder Nadeln (Schmelzpunkt 165°). Sie hat basische Eigenschaften, geht aber beim Behandeln mit Säuren leicht in Ammelin und Aethylsulfhydrat über.

**Amidothiocyanursaures Amyl.**

Diese Verbindung und die folgende werden in genau derselben Weise aus thiocyanursaurem Amyl und alkoholischem Ammoniak erhalten. Sie krystallisirt undeutlich und schmilzt bei 82°. — Diamidothiocyanursaures Amyl krystallisirt ziemlich gut und schmilzt bei 178°.

Lund, im Januar 1886.

**Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium  
von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.**

**26. Ueber die Oxydation der Oel- und Elaïdinsäure  
mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung;**

von

**Alexander Saytzeff.**

In dem 8. Hefte des 18. Bandes der Berl. Berichte, S. 1268, erschien die vorläufige Mittheilung von M. Gröger über die Oxydation von Talgfettsäuren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Derselbe erhielt bei der erwähnten Reaction eine Säure, die bei 122,5° schmilzt und in rhombischen Blättchen krystallisirt; er fand weiter, dass (nach der Analyse der Säure selbst als auch ihres Silber-salzes) dieselbe die Zusammensetzung  $C_{26}H_{52}O_6$  besitzt. Indem er die Frage über die Entstehungsweise dieser Säure bespricht, stellt er die Annahme auf, dass diese von ihm erhaltene Säure, aller Wahrscheinlichkeit nach, sich auf Kosten der Oelsäure gebildet habe.

Vor mehr als zwei Jahren wurde von mir in Gemeinschaft mit B. Ssynew die Untersuchung über das Verhalten der Oel- und Elaïdinsäure gegen verschiedene Oxydationsmittel begonnen, bei welcher Gelegenheit auch das

Verhalten der oben erwähnten Säuren gegen Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung ermittelt wurde. Der Abschluss, sowie die Veröffentlichung dieser Arbeit wurde verzögert durch den frühzeitigen Tod meines talentvollen Mitarbeiters B. Ssyrenew. Da wir aber bei unseren Untersuchungen Resultate erhalten haben, die von den von M. Gröger gegebenen Daten sich wesentlich unterscheiden, und wir ausserdem das Prioritätsrecht in dieser Arbeit für uns zu behalten wünschen, so habe ich mich bereits jetzt entschlossen, alle von uns bis dahin gewonnenen Resultate zu veröffentlichen, ohne die detaillirte Ausarbeitung derselben abzuwarten.

Oxydation der Oelsäure direct mit Kaliumpermanganat. Um eine vorläufige Vorstellung über das Verhalten der Oelsäure gegen Kaliumpermanganat zu gewinnen, führten wir den ersten Oxydationsversuch der Oelsäure mit Kaliumpermanganat ohne Zusatz von Alkali aus. Zur Reaction wurden 10 Grm. Oelsäure und eine gleiche Menge des in 200 Grm. Wasser gelösten Kaliumpermanganats genommen. Während des Hinzugiessens der Oelsäure in geringen Quantitäten zu der Chamäleonlösung wurde beim Umschütteln sehr bald die Abscheidung eines reichlichen Niederschlags von Manganhyperoxyd und ein allmähliches Entfärben der Flüssigkeit beobachtet. Am anderen Tage war die über dem Bodensatze befindliche Flüssigkeit fast vollständig farblos und wurde nun zum Zwecke leichterer Abscheidung vom Niederschlage bis zum Sieden erhitzt und abfiltrirt. Da nach dem Zusatz von Schwefelsäure zu der so gewonnenen Kaliumsalzlösung nur ein sehr geringer Bodensatz resultirte, so wurde die organische Säure mittelst Aethers der Lösung entzogen. Nach dem Entfernen des Aethers verblieb eine feste, krystallinische Säure, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, dagegen sehr leicht in heissem Wasser löslich war. Diese Eigenschaft weist bereits darauf hin, dass die gewonnene Säure, höchst wahrscheinlich, entweder eine oder auch ein Gemenge etlicher zweibasischer gesättigter Säuren darstellt, da, wie bekannt, solche die gewöhnlichen Oxydationsprodukte von höheren Fettsäuren

## 302 Saytzeff: Ueber die Oxydation der Oel- und

bilden. Um uns von der Richtigkeit dieser unserer Voraussetzung zu überzeugen, wurde die bei der Oxydation erhaltene und durch Aether ausgezogene Säure, wiederholt aus einer geringen Menge heissen Wassers umkrystallisirt, und die bei der ersten Ausscheidung resultirende Säure einer Analyse unterworfen, wobei folgende Resultate erhalten wurden.

0,248 Grm. der Säure lieferten 0,521 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,195 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

In Procenten:

Gefunden:		Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{14}(\text{COOH})_2$ :
C	57,29	57,44
H	8,78	8,51

Diese Säure krystallisirt in glänzenden, bei  $108^\circ$  schmelzenden und bei ungefähr  $100^\circ$  erstarrenden Blättchen. Diese Eigenschaften, sowie die analytischen Daten, deuten darauf hin, dass dieselben eine, aller Wahrscheinlichkeit nach, noch nicht völlig reine Azelaänsäure darstellt, welche bekanntlich in bei  $106^\circ$  schmelzenden Blättchen oder langen Nadeln krystallisirt.

In der nach dem Auskrystallisiren der Azelaänsäure zurückgebliebenen Mutterlauge war noch eine andere krystallinische Säure enthalten, wohl ein Gemenge mehrerer gesättigter zweibasischer Säuren von geringerem Kohlenstoffgehalt als die Azelaänsäure. Diese Säuren sind aber vor der Hand nicht untersucht worden, theilweise wegen der Schwierigkeit, bei der geringen Menge von Material dieselben von einander zu trennen, theilweise auch, weil das nähere Studium derselben kein besonderes Interesse darbot, da man ja aus den von uns erhaltenen Resultaten den Schluss ziehen konnte, dass die Reaction unter den vorläufig gewählten Oxydationsbedingungen mit recht tiefgreifenden Spaltungen des Kohlenstoffkernes der Oelsäure verbunden sein werde.

Oxydation der Oelsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. In der Hoffnung, dass die Oxydation der Oelsäure mit Kaliumpermanganat mässiger in alkalischer Lösung verlaufen werde, d. h. wenn man nicht

direct die Oelsäure selbst, sondern ihr Kaliumsalz bei Gegenwart von überschüssigem Alkali oxydirt, führten wir in dieser Richtung mehrere Versuche aus, die auch unsere Erwartung bestätigten.

Die Oelsäure war von uns aus Mandelöl bereitet und mittelst ihrer Blei- und Barytsalze nach bekannter Methode gereinigt.

Bei dem ersten Oxydationsversuche der Oelsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wurden auf 100 Grm. der Säure 80 Grm. Chamäleon genommen, was nach der Berechnung etwas mehr als zwei Atomen Sauerstoff auf ein Molekül Oelsäure entspricht, und 86 Grm. Aetzkali, fast doppelt soviel als davon nöthig, um die angewandte Menge von Oelsäure zu binden. Zu dem in 1000 Grm. Wasser gelösten, in einer geräumigen Porcellanschale befindlichen Aetzkali wurde die Oelsäure gegossen; andererseits wurde das Kaliumpermanganat in einem Glaskolben in 1500 Grm. Wasser gelöst. Zu der auf 0° abgekühlten Lösung des ölsauren Kalis brachte man die Chamäleonlösung unter fortwährendem Umrühren in geringen Portionen. Während des Hinzugiessens färbte sich die Chamäleonlösung erst grün, dann aber entfärbte sie sich, und aus der Lösung schied sich ein reichlicher Niederschlag von Mangansuperoxyd ab, wobei ein starker Geruch nach Ozon wahrnehmbar wurde. Nachdem alle Chamäleonlösung zugefügt war, wurde das Gemisch einige Zeit bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen gelassen, darnach im Verlauf mehrerer Stunden bis zum Sieden erhitzt, der flüssige Theil vom Bodensatz abfiltrirt, und letzterer mehrmals mit kochendem Wasser ausgewaschen. Nach Hinzufügen von verdünnter Schwefelsäure zu dem erkalteten und mit dem Waschwasser vereinigten Filtrate, schied sich aus demselben ein reichlicher Niederschlag von krystallinischer Säure ab, welche letztere abfiltrirt, mit warmem Wasser ausgewaschen und durch Auspressen zwischen Fliesspapier getrocknet wurde. In dieser Form erhielten wir gegen 100 Grm. fester Säure, welche nach Umkrystallisiren aus heissem Spiritus 50 Grm. einer bei ungefähr 130° schmelzenden krystallinischen Säure und gegen

## 304 Saytzeff: Ueber die Oxydation der Oel- und

40 Grm. einer flüssigen — und zwar Oelsäure — lieferte, die bei der Oxydation unzersetzt geblieben war.

Dieses Resultat bewog uns, bei dem nächsten Oxydationsversuch etwas mehr Kaliumpermanganat, als bei obigem anzuwenden, und zwar auf 168 Grm. Oelsäure 168 Grm. Chamäleon, ausserdem 50 Grm. Aetzkali und 4000 Grm. Wasser. Die Reaction wurde dann genau entsprechend der ersten ausgeführt und als Resultat gegen 170 Grm. fester, in Wasser unlöslicher Säure gewonnen, welche, nach dem Umkrystallisiren aus Spiritus, 120 Grm. bei ungefähr 130° schmelzender Säure gab.

Die so erhaltene Säure wurde nochmals aus heissem Spiritus umkrystallisirt. Die erste Krystallisation lieferte ein Präparat vom Schmelzpunkt 132,5° und der Erstarrungstemperatur 118°; die Analyse derselben lieferte folgende Resultate:

1. 0,191 Grm. der Substanz gaben 0,473 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1835 Grm. H<sub>2</sub>O.

2. 0,2225 Grm. der Substanz gaben 0,552 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,2200 Grm. H<sub>2</sub>O.

In Procenten:

	1.	2.
C	67,54	67,66
H	10,67	10,99

Nach erneuertem Umkrystallisiren des analysirten Präparates aus heissem Spiritus erhielten wir eine Säure, welche bei 136° schmolz und bei 120° erstarrte. Die Resultate der Analyse dieser Säure sind folgende:

1. 0,1785 Grm. der Substanz gaben 0,4430 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1800 Grm. H<sub>2</sub>O.

2. 0,2150 Grm. der Substanz gaben 0,5315 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,2180 Grm. H<sub>2</sub>O.

3. 0,2215 Grm. der Substanz gaben 0,5495 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,2240 Grm. H<sub>2</sub>O.

In Procenten:

	1.	2.	3.
C	67,69	67,42	67,65
H	11,20	11,27	11,24

Berücksichtigen wir nun die Daten dieser Analysen und dazu noch den Umstand, dass die oben erwähnte Säure, nach unseren Erwägungen, in ihrer Zusammen-

## Elaidinsäure m. Kaliumpermanganat in alkal. Lösung. 305

setzung 18 Atome Kohlenstoff enthalten soll, so gelangen wir zu dem Schluss, dass ihr die Formel  $C_{18}H_{30}O_4$  entspricht; mit dieser stimmen am besten die gewonnenen analytischen Daten überein, wie aus den Mittelzahlen der drei letzten Analysen erhellt:

	Gefunden: Mittelzahl	Berechnet: für $C_{18}H_{30}O_4$
C	67,59	68,35
H	11,34	11,39

Der etwas geringe Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff bewog uns, nochmals zur weiteren Reinigung der Säure zu schreiten. Dieses Mal griffen wir zum Auswaschen des zuletzt analysirten Präparates, zuerst mit warmem Wasser, dann, nach dem Trocknen der Säure, mit warmem Aether, in welchem dieselbe sogar beim Kochen sehr wenig löslich ist. Nach diesen Operationen erlangten wir ein Präparat von 136,5° Schmelzpunkt und 122°—119° Erstarrungspunkt, welches bei der Analyse nun vollständig zufriedenstellende Resultate lieferte:

1. 0,2150 Grm. der Substanz gaben 0,5365 Grm.  $CO_2$  und 0,2205 Grm.  $H_2O$ .

2. 0,2500 Grm. der Substanz gaben 0,6435 Grm.  $CO_2$  und 0,2655 Grm.  $H_2O$ .

In Procenten:			
Gefunden:		Berechnet	
		für $C_{18}H_{30}O_4$	
	1.	2.	
C	68,05	68,29	68,35
H	11,39	11,40	11,39
O	20,56	20,31	20,26

Für diese Zusammensetzung der Säure sprechen auch die aus der zuletzt analysirten Säure dargestellten Salze.

Das Natriumsalz wurde bereitet durch Sättigen der Säure mit wässriger Sodalösung, Abdampfen der Lösung bis zur Trockne und Ausziehen des Salzes mit Spiritus. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung schied sich das Salz in krystallinischer Form aus und gab, nach dem Trocknen im Exsiccator, bei der Analyse folgende Resultate:

1. 0,305 Grm. des Salzes gaben 0,0625 Grm. Silber
2. 0,280 " " " " 0,0580 "

# 306 Saytzeff: Ueber die Oxydation der Oel- und

In Procenten:

Gefunden:	
1.	2.
Na	6,63
	6,71

Berechnet für:

$C_{11}H_{25}NaO_4$	6,80
---------------------	------

Das Kaliumsalz erhielten wir ähnlich dem Natriumsalze. Es scheidet sich aus der eingeeengten Lösung in grossen undeutlich prismatisch geformten Krystallagregaten aus. Die Analyse desselben ergab folgende Resultate:

0,4945 Grm. des Salzes gaben 0,1200 Grm.  $K_2SO_4$ .

Gefunden:		Berechnet für $C_{10}H_{20}KO_4$ :	
Ka	10,87		11,01.

Das Calciumsalz setzt sich nach Zusatz von  $CaCl_2$  oder essigsaurem Kalk zur wässrigen Lösung des Natriumsalzes, zu welcher eine kleine Menge Spiritus hinzugefügt war, als weisser krystallinischer Niederschlag ab. Das im Exsiccator getrocknete Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser.

1. 0,686 Grm. des Salzes verloren bei  $100^\circ$  0,0185 Grm. an Gewicht.
2. 0,4805 " " " " " "  $100^\circ$  0,0105 " " "
3. 0,2645 Grm. des bei  $100^\circ$  getrockneten Salzes gaben beim Verbrennen in einem Platinschiffchen im Sauerstoffstrome 0,6045 Grm.  $CO_2$ , 0,2485 Grm.  $H_2O$ , 0,0405 Grm.  $CaCO_3$ . Letzteres Salz gab nach dem Glühen mit  $H_2SO_4$  0,055 Grm.  $CaSO_4$ . Addirt man die Gewichtsmenge von  $CO_2$ , welche in dem  $CaCO_3$  enthalten, zu dem Gewichte der  $CO_2$ , welche direct bei dem Versuche gefunden, so erhalten wir 0,6225 Grm.  $CO_2$ .
4. 0,4200 Grm. des Salzes gaben 0,087 Grm.  $CaSO_4$ .
5. 0,4620 " " " " " " 0,1000 " " "
6. 0,6675 " " " " " " 0,1810 " " "

In Procenten:

	Gefunden:						Berechnet für:	
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	$\{(C_{10}H_{20}O_4)_2Ca + H_2O\}; (C_{10}H_{20}O_4)_2Ca$	
$H_2O$	2,69	2,44	—	—	—	—	2,61	—
C	—	—	64,18	—	—	—	—	64,47
H	—	—	10,43	—	—	—	—	10,44
Ca	—	—	6,12	6,09	6,01	5,78	—	5,97
O	—	—	19,27	—	—	—	—	19,12.

Das Baryumsalz wurde gleich dem Calciumsalze durch Fällen der mit Alkohol versetzten wässrigen Natriumsalzlösung mit  $BaCl_2$  erhalten. Der weisse, körnige Niederschlag dieses im Exsiccator getrockneten Salzes enthält kein Krystallwasser, wie aus folgender Analyse ersichtlich:



## Elaidinsäure m. Kaliumpermanganat in alkal. Lösung. 307

0,3460 Grm. des Salzes gaben 0,1040 Grm. BaSO<sub>4</sub>.

Gefunden:		Berechnet für (C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ba:
Ba	17,87	17,86

Das Zinksalz wurde durch Fällen der wässerigen Natriumsalzlösung mit ZnSO<sub>4</sub> dargestellt. Im Exsiccator getrocknet, wurde es analysirt.

0,5585 Grm. des Salzes gaben 0,0675 Grm. ZnO.

Gefunden:		Berechnet für (C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Zn:
Zn	9,89	9,85

Das Silbersalz. Durch Fällen des in schwachem Spiritus gelösten Natriumsalzes mit AgNO<sub>3</sub> resultirte ein völlig weisser, flockiger Niederschlag, der bei der Analyse Folgendes ergab:

0,322 Grm. des Salzes gaben 0,0810 Grm. Ag.

Gefunden:		Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> AgO:
Ag	25,15	25,53.

Nach den hier angeführten Resultaten unserer Untersuchungen der Salze gelangt man zu der Folgerung, dass die durch Oxydation der Oelsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung gewonnene Säure einbasisch ist, d. h. in ihrer Zusammensetzung nur ein Carboxyl enthält und folglich die übrigen 2 Atome Sauerstoff, sich in der Säure in Form von alkoholischen Hydroxylgruppen befinden. Hiermit nimmt die oben angeführte empirische Formel der Säure folgende rationelle Gestalt an:



man kann folglich diese Säure als Stearinsäure ansehen, in welcher 2 Atome Wasserstoff im Kohlenwasserstoffradicale durch zwei Hydroxyle ersetzt sind und sie deshalb Dioxystearinsäure nennen.

Die Dioxystearinsäure krystallisirt in rhombischen Tafelchen, neben denen sich öfters sechseckige Tafelchen finden, durch Abstumpfung zweier gegenüberliegender Rhombenecken entstanden. Auf Grund optischer Untersuchungen müssen diese Tafelchen als zum monoklinometrischen oder rhombischen System gehörig betrachtet werden. Die Dioxystearinsäure ist völlig unlöslich in Wasser, leicht dagegen in heissem Spiritus; beim Erkalten einer solchen Lösung krystallisirt sie wiederum fast vollständig heraus; in kaltem

und sogar in kochendem Aether löst sie sich in sehr geringen Mengen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $186,5^{\circ}$ , der Erstarrungspunkt bei  $122^{\circ}$ — $119^{\circ}$ .

Verhalten der Dioxystearinsäure zu Jodwasserstoff. Beim Erhitzen der Dioxystearinsäure mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt  $127^{\circ}$  in einem zugeschmolzenen Rohr auf  $120^{\circ}$ — $130^{\circ}$  resultirt eine flüssige Säure, welche die Zusammensetzung der Monojodstearinsäure hat. Bequemer ist die Darstellung dieser Säure unter solchen Bedingungen auszuführen, die kein Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren verlangen. Zu diesem Zwecke wird auf bekannte Weise in einem Kolben Phosphortrijodid bereitet, mit einer geringen Menge Wasser übergossen, und dazu Dioxystearinsäure gethan. Nach mehrstündigem Erhitzen des Kolbens im Wasserbade bildet sich ölbartige Monojodstearinsäure, die nach dem Erkalten des Gemisches und Versetzen mit Wasser durch Aether ausgezogen wird. Zur Entfernung der gelösten Jodwasserstoffsäure wird nun die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, filtrirt und aus der auf solche Weise gereinigten Lösung der Aether anfänglich durch Abdampfen an der freien Luft bei gewöhnlicher Temperatur, sodann aber im Exsiccator über Schwefelsäure und Kalk entfernt.

Die reine Monojodstearinsäure bildet eine dickliche, ziemlich schwerbewegliche, ölige Flüssigkeit, die sogar bei sehr bedeutender Temperaturerniedrigung nicht erstarrt. Die zwei ersten Analysen sind mit dem durch Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren dargestellten Präparate, die zwei letzten mit einem Präparat ausgeführt, welches durch Einwirkung von  $PJ_3$  und Wasser gewonnen wurde:

1. 0,1875 Grm. Substanz gaben 0,3260 Grm.  $CO_2$  u. 0,1880 Grm.  $H_2O$ .
2. 0,3000 Grm. Substanz gaben 0,1870 Grm.  $AgJ$ .
3. 0,2155 Grm. Substanz gaben 0,4150 Grm.  $CO_2$  und 0,1755 Grm.  $H_2O$ .
4. 0,2965 Grm. Substanz gaben 0,1650 Grm.  $AgJ$ .

In Procenten:

	Gefunden:				Berechnet für:
	1.	2.	3.	4.	$C_{18}H_{33}JO_2$
C	59,08	—	52,52	—	52,68
H	9,15	—	9,05	—	8,53
J	—	30,08	—	30,07	30,97

Somit finden wir in der beschriebenen Umwandlung der Dioxystearinsäure durch Jodwasserstoff eine vollständige Analogie mit dem Verhalten der Dioxypropion- oder Glycerinsäure gegen Jodwasserstoff, da, wie bekannt, die letztere damit Jodpropionsäure liefert.

**Reduction der Jodstearinsäure.** Nachdem nun in oben besprochenen Versuchen die Jodstearinsäure dargestellt, war es für uns natürlich wichtig, zu constatiren, ob diese Verbindung wirklich ein Derivat der gewöhnlichen Stearinsäure ist oder nicht? Diese Frage konnte nun durch Reduction der Jodstearinsäure und Untersuchung der hierbei resultirenden Stearinsäure entschieden werden. Zur Reduction wurde die Jodstearinsäure in Spiritus gelöst, und zur Lösung rauchende Chlorwasserstoffsäure und feingekörntes Zink hinzugefügt. Die Reaction verlief erst bei gewöhnlicher Temperatur, danach wurde aber Erwärmen im Wasserbade nothwendig. Nach Beendigung der Reaction wurde die Spirituslösung vom überschüssigem Zink abfiltrirt und mit Aetzkali gekocht. Diese letztere Operation wurde zu dem Zwecke unternommen, um den bei der Reaction gebildeten Stearinsäureäther zu zerlegen. Das nach dem Abdestilliren des Spiritus zurückgebliebene Kaliumsalz zerlegten wir beim Sieden durch Schwefelsäure und unterwarfen die sich ausscheidende und beim Erkalten erstarrende Säure einer Krystallisation aus Spiritus. Die bei der ersten Ausscheidung erlangte Säure krystallisirt in ziemlich grossen glänzenden Blättchen, welche bei  $71^{\circ}$  schmelzen und bei  $66^{\circ}$  erstarren. Die Analyse derselben gab folgende Resultate:

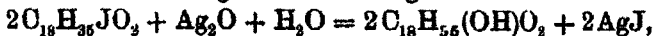
0,1740 Grm. der Substanz gaben 0,4845 Grm.  $\text{CO}_2$  u. 0,1995 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gefunden:		Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ :	
C	75,94		76,05
H	12,74		12,67

Diese analytischen Daten lassen keinen Zweifel darüber, dass die bei der Reduction erhaltene Säure wirklich die Zusammensetzung der Stearinsäure besitzt. Die Eigenschaften der erhaltenen Säure, verglichen mit denen der gewöhnlichen Stearinsäure (von Kahlbaum bezogen und aus Spiritus umkrystallisirt) zeigten, dass beide Säuren voll-

ständig identisch sind. Die Säure von Kahlbäum schmilzt bei  $71^{\circ}$ — $71,5^{\circ}$  und erstarrt bei  $66^{\circ}$ — $65,2^{\circ}$ . Wie ersichtlich, weicht unsere Beobachtung über den Schmelzpunkt der Stearinsäure in etwas ab von dem in allen Handbüchern angenommenen, von Heintz gegebenen Werthe:  $69,2^{\circ}$ . Die oben angeführten Untersuchungen ergeben demnach, dass die von uns erhaltene Jodstearinsäure und gleichermassen die Dioxystearinsäure in Wirklichkeit Derivate der gewöhnlichen Stearinsäure sind. Das Factum, dass man unter den obigen Bedingungen Stearinsäure erhält, verdient unsere Aufmerksamkeit auch noch deshalb, weil dadurch bewiesen wird, dass in dem Kohlenstoffkerne der, durch Oxydation von Oelsäure mittelst Chamäleon zu gewinnenden Säure 18 Atome Kohlenstoff enthalten sind und nicht 26 Atome, wie M. Gröger annimmt.

Verhalten der Jodstearinsäure zu Silberoxyd. In der Absicht, durch diese Reaction die Oxystearinsäure darzustellen nach folgender Gleichung:



führten wir den Versuch in folgender Weise aus. Feuchtes, frischgefälltes Silberoxyd wurde in einer Porcellanschale mit der allmählich hinzugefügten Aetherlösung der Jodstearinsäure angerührt. Nachdem aller Aether während des Zerreibens sich verflüchtigt, wurde das, von gebildetem Jodsilber gelb gewordene Gemisch in einem Kolben zwei Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Nach Zusatz von Salzsäure wurde das Gemenge mit heissem Spiritus ausgezogen. Die allmählich aus der Spirituslösung sich auscheidende Oxystearinsäure wurde durch kalten Aether ausgewaschen und dann zweimal aus Alkohol umkrystallisirt.

0,1845 Grm. der Substanz gab 0,4350 Grm.  $\text{CO}_2$  u. 0,1980 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

In Procenten:		Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{56}(\text{OH})\text{O}_2$ :
	Gefunden:	
C	71,69	72,00
H	11,93	12,00
O	16,38	16,00

Die Oxystearinsäure krystallisirt aus Weingeist in sechsseitigen, dachziegelartig gruppirten Blättchen, die leicht in heissem Spiritus, schwer aber in heissem Aether löslich sind; kalter Weingeist und besonders kalter Aether lösen die Oxystearinsäure sehr spärlich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $83,5^{\circ}$ — $85,5^{\circ}$  und der Erstarrungspunkt bei  $68^{\circ}$ — $63^{\circ}$ . Bei Einwirkung von  $\text{PJ}_3$  und Wasser giebt die Oxystearinsäure Jodstearinsäure. Bei der Reduction der letzteren wird gewöhnliche Stearinsäure erhalten.

Die hier dargelegten Untersuchungen über die, durch Oxydation der Oelsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung gewonnene Dioxystearinsäure erlangen noch ein erhöhteres Interesse beim Vergleich dieser Säure mit der von gleicher Zusammensetzung, welche von Overbeck<sup>1)</sup> mittelst Silberoxyds aus der Verbindung  $C_{18}H_{34}Br_2O$ , erhalten wurde, die aus der Oelsäure durch Einwirkung von Brom entsteht. Beide erwähnte Säuren, obgleich sie hinsichtlich der Krystallform und der Eigenschaften der entsprechenden Salze sehr ähnlich sind, unterscheiden sich doch andrerseits von einander ganz bedeutend durch ihre Schmelzpunkte: unsere Säure schmilzt bei  $136,5^\circ$ , während bei der Overbeck'schen Säure der Schmelzpunkt bei  $126^\circ$  liegt. Nach Overbeck zeigt sich ferner eine Verschiedenheit im Verhalten beider Säuren gegen Jodwasserstoff. Nach unseren Versuchen giebt die Dioxystearinsäure mit Jodwasserstoff Jodstearinsäure, während Overbeck mittheilt, dass seine Säure damit eine flüssige Säure giebt, welche er auf Grund ihres Verhaltens gegen Brom für Oelsäure hält. Dieses Verhalten der Säure bewog Overbeck den Schluss zu ziehen, dass seine Säure kein wirkliches Homologon der Glycerinsäure vorstellt, da, nach seinen Erwägungen, die eigentliche Dioxystearinsäure mit Jodwasserstoff Stearinsäure geben müsste.

Hiernach war es wichtig, die Isodioxystearinsäure Overbeck's darzustellen und dieselbe mit unserer Dioxystearinsäure zu vergleichen. Die Darstellung der Overbeck'schen Säure wurde von uns in folgender Art ausgeführt. Feuchtes, frischgefälltes Silberoxyd wurde in kleinem Ueberschuss allmählich mit der Aetherlösung der Bromölsäureverbindung allmählich zusammengebracht. Die Reaction gab sich durch schwaches Erwärmen des Gemisches und Uebergehen der braunen Färbung in Gelb zu erkennen. Nachdem aller Aether beim Zerreiben des Gemisches sich verflüchtigt und letzteres die Form einer fast trockenen Masse angenommen, wurde der Inhalt der Schale einige Zeit lang im Wasserbade erwärmt. Nach längerem Erhitzen des Produkts mit verdünnter Salzsäure wurde der Bodensatz abfiltrirt und mit heissem Spiritus ausgezogen. Die mit concentrirter wässriger Kalilauge versetzte Spirituslösung wurde nun mehrere Stunden lang gekocht. Nach dem Abdestilliren des Spiritus wurde das Kaliumsalz mit Schwefelsäure zersetzt, die ausgeschiedene Säure mit Wasser gewaschen und aus Weingeist um-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 140, 72.

### 312 Saytzeff: Ueber die Oxydation der Oel- und

krystallisirt. Die sodann mit Aether gewaschene, nochmals aus Spiritus umkrystallisirte Säure gab bei der Analyse Resultate, die sehr gut mit der Formel  $C_{15}H_{36}O_4$  übereinstimmen:

1. 0,199 Grm. der Substanz gaben 0,5005 Grm.  $CO_2$  und 0,2025 Grm.  $H_2O$ .
2. 0,198 Grm. der Substanz gaben 0,4970 Grm.  $CO_2$  und 0,1985 Grm.  $H_2O$ .

In Procenten:

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{15}H_{36}(OH)_2O_2$
C	68,59	68,45	68,85
H	11,31	11,14	11,39

Die dargestellte Säure krystallisirt in Form rhombischer Täfelchen, deren Gestalt sich ebenso wie es bei unserer Säure beobachtet worden, häufig in sechseckige Täfelchen verändert. In Wasser löst sie sich nicht, schwierig in Aether und kaltem Spiritus; heisser Spiritus dagegen nimmt die Säure sehr leicht auf; sie schmilzt bei  $136,5^\circ$  bis  $137^\circ$  und erstarrt bei  $122^\circ$ — $119^\circ$ ; mit Jodwasserstoff giebt sie unter denselben Verhältnissen wie in den vorhergehenden Fällen, Monojodstearinsäure, welche in Stearinsäure reducirt werden kann.

Die hier angeführten Data lassen keinen Zweifel darüber übrig, dass die Mittheilungen Overbeck's, die nicht mit unseren Beobachtungen übereinstimmen, irrtümlich sind, und dass die sogenannte Isodioxystearinsäure Overbeck's identisch ist mit unserer, durch Oxydation der Oelsäure erhaltenen Dioxystearinsäure.

Verhalten der Dioxystearinsäure bei der Destillation. Ausser den oben angeführten Untersuchungen, die auf die Bestimmung der Zusammensetzung und der chemischen Natur der Dioxystearinsäure gerichtet waren, haben wir noch ihr Verhalten bei der Destillation studirt. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Atmosphärendruck erleidet der grösste Theil der Dioxystearinsäure sehr tiefgehende Zerlegung, wobei ein bedeutender harziger Rückstand entsteht. Daraufhin wurde die Dioxystearinsäure im luftverdünnten Raume unter einem Drucke von 100 Mm. bis 150 Mm. destillirt, wobei sie bereits weniger harzigen Rückstand gab. — Bei einer solchen Destillation von 30 Grm. Dioxystearinsäure erhielt man gegen 4 Grm. einer ersten Fraction mit dem Schmelzpunkt  $118^\circ$ — $123^\circ$  und einer Erstarrungstemperatur von  $104^\circ$ — $96^\circ$ , dann 20 Grm. einer zweiten Fraction, welche erst bei  $46^\circ$ — $38^\circ$  fest wurde und zuletzt gegen 6 Grm. harzigen Rückstand. Auf Grund des

Schmelzpunktes der ersten Fraction musste man annehmen, dass in ihr hauptsächlich Dioxystearinsäure enthalten sei, welche ohne Zersetzung überdestillirt war, deshalb wurde zur Untersuchung nur die zweite Fraction in Arbeit genommen und einer Krystallisation aus Aether unterworfen. Der Theil dieser Fraction, welcher sich in erwärmtem Aether gelöst hatte, wurde vom Ungelösten abfiltrirt, und die erhaltene Lösung stark abgekühlt. Die sich hierbei ausscheidende Säure wurde so lange aus Aether umkrystallisirt, bis ihre Schmelz- und Erstarrungstemperatur sich nicht mehr änderte. Das auf diese Art erlangte, recht gut krystallisirte Präparat schmolz bei 77°—79°, erstarrte bei 69°—66° und gab bei der Analyse folgende Resultate:

1. 0,1745 Grm. der Substanz gaben 0,4640 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1765 Grm. H<sub>2</sub>O.
2. 0,1610 Grm. der Substanz gaben 0,4215 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1635 Grm. H<sub>2</sub>O.
3. 0,1820 Grm. der Substanz gaben 0,4705 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1835 Grm. H<sub>2</sub>O.

Nach dieser Analyse wurde die Säure aus Spiritus umkrystallisirt und mit dem so gewonnenen Produkt, welches denselben Schmelz- und Erstarrungspunkt zeigte, wie die aus Aetherlösung erhaltene Säure, nachstehende Analyse ausgeführt:

4. 0,2165 Grm. der Substanz gaben 0,5620 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,2185 Grm. H<sub>2</sub>O.

In Procenten:

Gefunden:				Berechnet für:	
1.	2.	3.	4.	C <sub>28</sub> H <sub>50</sub> O <sub>7</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>
C 70,95	71,40	70,50	70,79	70,35	72,49
H 11,18	11,28	11,20	11,21	11,40	11,41
O 17,87	17,32	18,30	18,00	18,25	18,11

Von den Salzen dieser Säure wurden bis jetzt nur folgende zwei dargestellt und analysirt.

Das Natriumsalz wurde erhalten durch Sättigen der Säure mit Soda und Krystallisiren ans Spiritus. Das aus dieser Lösung in glänzenden rhombischen Blättchen ausgeschiedene Salz wurde bei 100° getrocknet und analysirt:

0,3585 Grm. des Salzes gaben 0,0785 Grm. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Gefunden:		Berechnet für C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ; für C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> NaO <sub>3</sub>	
Na	7,09	6,99	7,17.

Das Silbersalz, durch Fällen der Natriumsalzlösung mit AgNO<sub>3</sub> dargestellt, im Exsiccator getrocknet und analysirt, gab folgendes Resultat:

Gefunden:				Berechnet für:	
1.	2.	1.	2.	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> Ag <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ; für C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> AgO <sub>3</sub>	
Ag	26,92	26,88		26,08	26,66

Wenn man nun die bei der Analyse der Säure und ihrer Salze erhaltenen Resultate mit den ihnen gegenübergestellten berechneten Zahlen vergleicht, so muss man, wie es mir scheint, zu dem Schluss gelangen, dass die untersuchte Säure, aller Wahrscheinlichkeit nach, die in der zweiten Formel ausgedrückte Zusammensetzung besitzt; folglich bildet sie sich bei der Destillation in Folge von Abspaltung eines Molekül Wassers aus einem Molekül Dioxystearinsäure. Die nicht genaue Uebereinstimmung der, bei der Analyse der Säure selbst erhaltenen Ziffern mit der Berechnung ist wahrscheinlich durch eine Beimischung von Dioxystearinsäure verursacht, welche den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff erniedrigt hat. Diese Voraussetzung kann natürlich, in endgültiger Form, nur durch eingehendere Untersuchungen entschieden werden; jetzt kann nur das mit Bestimmtheit gesagt werden, dass die Dioxystearinsäure bei der Destillation sich unter Abscheidung der Elemente des Wassers zersetzt.

Zum Schluss der Beschreibung unserer Untersuchungen über das Verhalten der Oelsäure zu übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung, möchte ich noch einige Worte über diejenigen Nebenprodukte hinzufügen, die sich bei der oben beschriebenen Oxydation gleichzeitig mit der Dioxystearinsäure bilden.

Um uns zu überzeugen, ob bei dieser Reaction nicht auch flüchtige Fettsäuren gebildet werden, unterwarfen wir diejenige wässrige Flüssigkeit, aus welcher die Dioxystearinsäure durch  $H_2SO_4$  ausgeschieden war, einer Destillation. Das Destillat wurde mit Soda neutralisirt, bis zur Trockne eingedampft, und der trockne Rückstand sodann mit Spiritus ausgezogen. Auf diese Weise wurden bei dem ersten der oben erwähnten Oxydationsversuche aus 100 Grm. Oelsäure gegen 5 Grm. eines Natriumsalzes erhalten. Nach Ueberführen desselben in das Silbersalz wurde das letztere analysirt. Die Analyse gab folgende Resultate:

- |    |                              |                     |
|----|------------------------------|---------------------|
| 1. | 0,4280 Grm. des Salzes gaben | 0,2075 Grm. Silber. |
| 2. | 0,3485 " " "                 | 0,1670 " "          |

In Procenten:

Gefunden:		Berechnet für:
1.	2.	$C_6H_{11}O_2Ag$
Ag	48,48	48,61

Obleich die hier angeführten Zahlen dafür sprechen, dass die gewonnene flüchtige Fettsäure die Zusammensetzung der Capronsäure hat, lässt sich dennoch nicht mit Bestimmtheit behaupten, dass gerade diese Säure sich bei der Oxy-



dation gebildet, da es ja denkbar ist, dass die gewonnene Säure noch kein einheitliches Produkt, sondern nur ein Gemenge mehrerer Säuren ist, welches die Zusammensetzung der Capronsäure besitzt.

Die wässrige Lösung, die nach dem Abdestilliren der flüchtigen Säuren resultirte, schied beim Erkalten feste krystallinische Säuren ab, unter welchen Azelaïnsäure constatirt wurde. Bei dem früher beschriebenen zweiten Oxydationsversuche wurden aus 168 Grm. Oelsäure ca. 26 Grm. der eben erwähnten, in Wasser löslichen krystallinischen Säuren gewonnen.

Oxydation der Elaïdinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Die Elaïdinsäure wurde durch Einwirkung von salpetriger Säure auf reine Oelsäure bereitet. Zu dem Zwecke wurde Oelsäure durch Eis abgekühlt, und in dieselbe während 10 Minuten ein Strom von salpetriger Säure geleitet, welche letztere durch Erwärmen von concentrirter Salpetersäure mit arseniger Säure erhalten worden. Nach dieser Operation bewahrten wir das Gemisch an einem kalten Orte im Verlauf von 24 Stunden auf, wobei das Produkt zu einer festen, krystallinischen Masse erstarrte. Diese wurde nun über Wasser geschmolzen und danach mehrere Male aus Aether umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der also gewonnenen Elaïdinsäure lag bei  $45^{\circ}$ — $47^{\circ}$ , der Erstarrungspunkt bei  $42^{\circ}$ . Die Resultate der Analyse derselben sind folgende:

1. 0,2025 Grm. der Substanz gaben 0,5685 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,2198 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .
2. 0,1620 Grm. der Substanz gaben 0,4535 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1770 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

In Procenten:

	Gefunden:	
	1.	2.
C	76,56	76,35
H	12,04	12,14

Berechnet für:

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$
76,59
12,05.

Diese reine Elaïdinsäure behandelten wir mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung unter denselben Verhältnissen, wie bei der Oxydation der Oelsäure. Zur Reaction wurde auf 14 Grm. Elaïdinsäure, 14 Grm. Kaliumpermanganat, 5 Grm. Aetzkali und 1500 Grm. Wasser genommen. Nach der Oxydation resultirten 10 Grm. einer in Wasser unlöslichen und gegen 5 Grm. einer in Wasser löslichen Säure. Diese letztere, die bis jetzt noch nicht weiter untersucht wurde, stellt ohne Zweifel ein Gemisch zweibasischer gesättigter Säuren dar. Die in Wasser unlösliche Säure wurde solange aus Spiritus und Aether umkrystallisirt, bis ihre Schmelz- und Erstarrungstemperatur constant blieben,

## 316 Saytzeff: Ueber die Oxydation der Oel- und

und zwar: Schmelzpunkt  $99^{\circ}$ — $100^{\circ}$  und Erstarrungspunkt  $86^{\circ}$ — $85^{\circ}$ . Die Analyse der so gereinigten Säure gab folgende Resultate:

1. 0,2285 Grm. der Substanz gaben 0,5710 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,2830 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .
2. 0,1710 Grm. der Substanz gaben 0,4285 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1750 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .
3. 0,1885 Grm. der Substanz gaben 0,4735 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1940 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

In Procenten:

	Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	3.	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}(\text{OH})_2\text{O}_4$
O	68,15	68,31	68,50	68,35
H	11,32	11,37	11,48	11,39

Von den Salzen der analysirten Säure sind folgende dargestellt und analysirt worden.

Das Natriumsalz, durch Sättigen der Säure mit Soda, Abdampfen der Lösung bis zur Trockne und darauf folgendes Umkrystallisiren aus Weingeist dargestellt und bei  $100^{\circ}$  getrocknet, gab folgendes Resultat bei der Analyse:

0,6865 Grm. des Salzes gaben 0,1440 Grm.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{NaO}_4$
Na	6,79	6,80

Das Silbersalz wurde durch Fällen der wässerigen, etwas mit Spiritus versetzten Natriumsalzlösung mit  $\text{AgNO}_3$  gewonnen. Der weisse, flockige Niederschlag dieses Salzes lieferte nach dem Trocknen im Exsiccator bei der Analyse Folgendes:

0,319 Grm. des Salzes gaben 0,0825 Grm. Silber.

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{AgO}_4$
Ag	25,86	25,68

Es kann somit, in Berücksichtigung der angeführten Analyse der Säure selbst, als auch ihrer Salze kein Zweifel darüber obwalten, dass die Säure, welche durch Oxydation der Elaidinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhalten worden, die Zusammensetzung  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4$  hat, und dass sie, nach der Zusammensetzung der Salze zu schliessen, eine einbasisch-dreiatomige Säure und zwar Dioxystearinsäure ist. Jedoch unterscheidet sich diese Säure durch ihre Eigenschaften scharf von der, durch Oxydation der Oelsäure erhaltenen Dioxystearinsäure. Ausser der Verschiedenheit in den Schmelz- und Erstarrungstemperaturen beider Säuren, tritt der Unterschied scharf auch noch in dem ungleichen Verhalten gegen Lösungsmittel zu Tage. Die aus der Elaidinsäure dargestellte Säure ist bedeutend leichter in Alkohol und in Aether löslich, als die aus der Oelsäure sich bildende Dioxystearinsäure. Ob nun die aus Elaidinsäure sich

bildende Dioxystearinsäure ebenfalls ein Derivat der gewöhnlichen Stearinsäure ist, diese Frage konnte bis jetzt, wegen Mangels an dem zur Untersuchung nöthigen Material, nicht beantwortet werden.

Stellt man nun die, bei der Oxydation der Oel- und der Elaidinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erlangten Resultate neben einander, so ist ersichtlich, dass, entsprechend den zwei isomeren Säuren von der Zusammensetzung  $C_{17}H_{31}O_2$ , bei ihrer Oxydation auch zwei isomere Dioxystearinsäure resultiren. Die Bildungsweise der letzteren aus den beiden Säuren  $C_{15}H_{29}O_2$  wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:  $C_{15}H_{29}O_2 + O + H_2O = C_{15}H_{26}O_4$ , aus welcher erhellt, dass diese Umwandlung sich in Folge zweier Reactionen: der Oxydation und der Hydratation, vollzieht. Indem man solch einen Oxydationsprocess der Säure  $C_{15}H_{29}O_2$  im Auge behält und ausserdem noch den Umstand berücksichtigt, dass die Dioxystearinsäure, welche man durch Oxydation der Oelsäure erhält, identisch ist mit der Dioxystearinsäure, die aus der Bromverbindung der Oelsäure entsteht, so kann man, wie es mir scheint, mit vollem Rechte die Schlussfolgerung ziehen, dass die, in der ersten Phase der Reaction verlaufende Oxydation, völlig identisch ist mit der Reaction der Addition von Brom. Ebenso wie bei der Einwirkung von Brom auf die Oelsäure ein Uebergang der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome in eine einfache vor sich geht und ein Hinzutreten von zwei At. Brom zu dieser Säure auf Kosten der freigewordenen zwei Affinitäts-einheiten des Kohlenstoffes, vollzieht sich auch die Oxydation der Säure  $C_{15}H_{29}O_2$  nur mit dem Unterschiede, dass auf Kosten der freien Affinitäten des Kohlenstoffes, anstatt zweier At. Brom, ein At. Sauerstoff hinzutritt.<sup>1)</sup>

Was die zweite Phase der Reaction, die Hydratation betrifft, so hat diese letztere gar keine Beziehung zu der Oxydation selbst, sondern sie stellt nur das Resultat einer der Eigenschaften der Glycidsäure vor, welche sich bei der eigentlichen Oxydation bildet und die, wie bekannt, die Eigenschaft besitzt, nicht nur unter Einwirkung von Alkali Wasser aufzunehmen, sondern sogar bei dem Einwirken von Wasser allein, indem sie dabei in eine Dioxysäure übergeht.

<sup>1)</sup> Die hier angeführte Erläuterung des Oxydationsprocesses der Oel- und Elaidinsäure, welche sich unmittelbar aus den Thatsachen herleitet, steht in vollem Einklange mit den theoretischen Ansichten von A. Eltekoff über die Oxydation z. B. der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$ , welche Ansichten in seiner Dissertation „Materialien zur Frage über die molekularen Umsetzungen bei den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe etc.“ auseinander gesetzt sind.

## 318 Elbs: Notiz über ein Verfahren zur Synthese von

Die Eigenschaft der Oel- und Elaidinsäure, isomere Dioxystearinsäuren zu geben, ist eine der wenigen bestimmten Thatsachen, welche für die chemische Isomerie der erwähnten Säuren spricht. Die Ursache der Isomerie dieser Säuren besteht aller Wahrscheinlichkeit nach in der verschiedenen Lage der doppelten Bindung. Obgleich wir gegenwärtig nicht solche Thatsachen kennen, welche uns erlauben, die Lage der doppelten Bindung in der Oel- und Elaidinsäure genau festzusetzen, so spricht doch das Verhalten dieser Säuren gegen geschmolzenes Aetzkali, wobei aus ihnen identische Produkte: Palmitin- und Essigsäure resultiren, sehr dafür, dass in irgend einem dieser Isomeren eine doppelte Bindung des dem Carboxyl benachbarten Kohlenstoffatomes enthalten ist.

Diese Frage in endgültiger Form zu lösen, sind nur eingehendere Untersuchungen im Stande, die auf das Studium der Umwandlungen der erwähnten Säure gerichtet sind, und unter diesen Untersuchungen muss, nach meiner Meinung, die des Verhaltens der Oel- und Elaidinsäure zu verschiedenen Oxydationsmitteln Hauptwerth haben, um auf alle mögliche Weise zu versuchen, die allernächsten Produkte der Spaltung dieser Säure zu gewinnen.

Die Untersuchungen in bezeichneter Richtung werden die Aufgabe unserer zukünftigen Arbeiten sein, als deren Anfang ich die in diesem Aufsätze mitgetheilten Untersuchungen betrachte.

## Notiz über ein Verfahren zur Synthese von Homologen des Anthrachinons.<sup>1)</sup>

von

Karl Elbs.

Die Methoden zur Darstellung homologer Anthracene sind wenig zahlreich und zugleich meistens ziemlich unergiebig, und wenn auch die Condensation aromatischer Ketone eine befriedigende Ausbeute liefert in einigen Fällen<sup>2)</sup>, so ist doch dies Verfahren in seiner Anwendung so beschränkt<sup>3)</sup>, dass das Aufsuchen neuer Wege nicht überflüssig erscheint.

<sup>1)</sup> Obige Notiz lag am 20. Februar dieses Jahres der Redaction der Berliner Berichte vor, wurde aber als „in der Form ungeeignet“ dem Verfasser zurückgesandt.

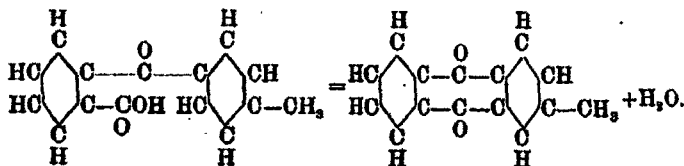
<sup>2)</sup> Elbs u. Larsen, Ber. Berl. chem. Ges. 17, 2848.

<sup>3)</sup> Claus u. Elbs, das. 18, 1797.

Ein solcher, allerdings nicht unmittelbar zu den Kohlenwasserstoffen führender Weg geht aus von den Homologen der *o*-Benzoylbenzoesäure. Die Condensation letztgenannter Säure zu Anthrachinon<sup>1)</sup>, resp. Anthrachinonsulfonsäure<sup>2)</sup>, ist schon lange bekannt, dagegen wurde nie versucht, ihre Homologen in die entsprechenden Anthrachinone überzuführen. Es scheint dies nach den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen ziemlich glatt und leicht zu gehen.

Wenn man die homologen *o*-Benzoylbenzoesäuren nach der Methode von Friedel und Crafts aus Phtalsäureanhydrid, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aluminiumchlorid darstellt, so gewinnt man sie grösstentheils in Form ihrer gut krystallisirten Aluminiumsalze, welche sich direkt verarbeiten lassen. Man trägt dieselben in concentrirte, rohe Schwefelsäure ein, worin sie sich beim Erwärmen mit braunrother Farbe leicht lösen, erhält einige Minuten auf einer Temperatur von 100°–110° und giesst dann in überschüssige verdünnte Natronlauge ein, wodurch die rohen Anthrachinone als graugelbe Pulver ausfallen, welche man durch Sublimation oder Umkrystallisiren reinigt. (Erhitzt man stärker, so entstehen die entsprechenden Anthrachinonsulfonsäuren.)

Die bereits von Friedel und Crafts dargestellte *p*-Toluylo-*o*-benzoesäure<sup>3)</sup> liefert auf die Weise reines  $\beta$ -Methylanthrachinon vom Schmelzpunkt 175° nach folgender Gleichung:

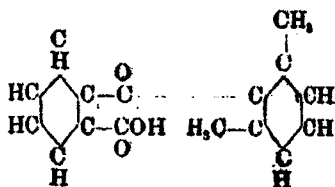


Aus der noch nicht weiter untersuchten *m*-Xyloyl-*o*-benzoesäure gewinnt man durch die gleiche Behandlung das  $\alpha$ -*m* $\beta$ -dimethylanthrachinon vom Schmelzpunkt 162°. Das als Ausgangsmaterial verwendete Aluminiumsalz ist nicht einheitlich, sondern enthält mindestens zwei stellungsisomere Säuren; trotzdem ist das gewonnene Dimethylanthrachinon ganz rein, was sich daraus erklärt, dass von den drei möglichen *m*-Xyloyl-*o*-benzoesäuren die eine von der Structur

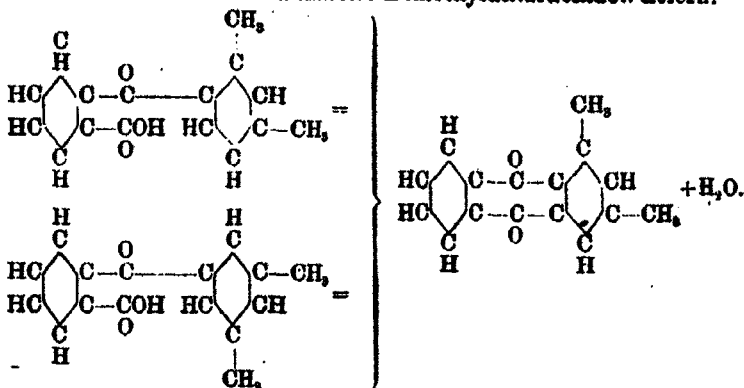
<sup>1)</sup> Behr u. v. Dorp, Ber. Berl. chem. Ges. 7, 578.

<sup>2)</sup> Liebermann, das. 7, 805.

<sup>3)</sup> Friedel u. Crafts, Bull. soc. chim. 35, 505.



sich nicht zu einem Anthrachinon condensiren kann, während die beiden andern das nämliche Dimethylantrachinon liefern:



Das Chinon aus der *p*-Cymoyl-*o*-benzoesäure wurde noch nicht völlig rein erhalten; die beiden möglichen, stellungsisomeren Säuren obiger Zusammensetzung können nur ein Condensationsprodukt geben, ein  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -propylanthrachinon und muss deshalb die hartnäckig anhaftende Verunreinigung von einer Nebenreaction herrühren.

Ausführliche Angaben über eine Reihe homologer Benzoyl-*o*-benzoesäuren und ihre Condensationsprodukte werden den Gegenstand einer späteren Mittheilung bilden.

Freiburg i. B., den 14. Februar 1886. Laboratorium von Prof. Dr. Claus.

### Berichtigung.

In der sechsten Abhandlung von F. Stohmann's Calorimetrischen Untersuchungen (s. S. 241 ff. dieses Bandes) sind die Bezeichnungen Cal. und cal. mehrfach mit einander verwechselt worden.

S. 241 ist Zl. 10 v. u. zu lesen 788,2 Cal. statt 788,2 cal.  
 " 247 " " 2 " " " " 80 cal. " 80 Cal.  
 " 247 " " 1 " " " " cal. " Cal.  
 " 257 " " 1 " " " zweimal Cal. zu lesen statt cal.

## Ueber Formaldehyd und dessen Condensation;

von

Oscar Loew.

Im Jahre 1861 gelang es Butlerow, aus dem Formaldehyd durch Condensation mit Kalkhydrat einen den Zuckerarten nahe stehenden Körper darzustellen, den er Methylenitan nannte. Diese Entdeckung erhielt um so mehr Bedeutung, als A. v. Baeyer 1870 eine neue Theorie über die Assimilation der Pflanzen aufstellte, welche sich durch ihre Einfachheit wesentlich von der bis dahin allgemein geltenden Ansicht Liebig's unterschied.

Während J. v. Liebig aus der Kohlensäure zuerst Oxalsäure, dann Wein- und Aepfelsäure und zuletzt den Zucker entstehen liess, der weiterhin in Stärkemehl und Cellulose verwandelt wird, entstand nach A. v. Baeyer's Ansicht zunächst Formaldehyd, welcher bei glatter Condensation aufs sechsfache zur Glycose führen konnte.

Seitdem A. v. Baeyer's Ansicht mehr und mehr Anklang fand, knüpfte sich ein erhöhtes Interesse an den Formaldehyd, und es fehlte nicht an Versuchen, die Synthese eines Zuckers auf diese Weise auszuführen. Besonders war es Wurtz, dem die Condensation des Acetaldehyds zu Aldol und dieses Aldols zu einem Polyaldol gelungen war, welcher nun beim Formaldehyd den analogen Process versuchte. Allein das dort so gute Dienste thuende Condensationsmittel — verdünnte Salzsäure — versagte hier vollständig.<sup>1)</sup>

A. Kopp und A. Michael versuchten essigsaures, phosphorsaures und kohlensaures Kali als Condensationsmittel (wahrscheinlich unter Erwärmen) und gelangten zu

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 31, 434.

einem bitter schmeckenden Product.<sup>1)</sup> Längere Zeit beschäftigte sich Tollens<sup>2)</sup> mit dem Methylenitan Butlerow's und kam zum Schluss, dass dieser Körper kein wahres Kohlehydrat sei.

Eine der Glycose ähnliche Substanz würde in der That kaum eine solche Behandlung vertragen, unter welcher das Methylenitan entsteht.

Ich ging von der Ansicht aus, dass das Condensationsmittel bei gewöhnlicher Temperatur und nur in sehr mässiger Menge anzuwenden sei. Nachdem Versuche mit Säuren und neutral reagirenden Salzen mir kein günstiges Resultat geliefert hatten, versuchte ich Cyankalium, welches bekanntlich die Condensation von Benzaldehyd zu Benzoin herbeiführt. Der analoge Process, der zwar in der aliphatischen Reihe noch nicht gelungen ist, hätte beim Formaldehyd zum Aldol desselben resp. zum Aldehyd der Glycolsäure<sup>3)</sup> führen müssen; indessen waren auch diese Bemühungen vergeblich.

#### Darstellung des Formaldehyds.

Die Thatsache, dass Alkohole in Berührung mit Platin und Luft zu Aldehyden oxydirt werden, wurde bekanntlich von A. W. Hofmann benützt, um den Methylalkohol in Formaldehyd überzuführen. Allein diese Methode ist ziemlich umständlich und zeitraubend. Auch mit den Abänderungen, welche Tollens angebracht hat<sup>4)</sup>, verstreicht viel Zeit, bis man die anfänglich gewonnene sehr verdünnte Formaldehydlösung in einen concentrirteren Zustand übergeführt hat. Für meine Zwecke war es wünschenswerth, auf directem Wege eine concentrirtere Formaldehydlösung zu gewinnen.

Als Tiemann zeigte, wie man Nitrile in Aldehyde überführen kann<sup>5)</sup>, glaubte ich in der Blausäure ein passendes

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 31, 433.

<sup>2)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 15, 1633; 16, 919; 17, 680.

<sup>3)</sup> Diesen Körper hatte jedenfalls Abeljanz unter den Zersetzungsprodukten des  $\beta$ -Hydroxychloräthers erhalten. (Ann. Chem. Pharm. 164, 228).

<sup>4)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 15, 1630 u. 16, 917.

<sup>5)</sup> Das. 17, 126.



Ausgangsobject zu erblicken. Diese liefert bekanntlich mit Hydroxylamin das Isuret in (Lossen), welches mit nasciron-dem Wasserstoff — analog der Umwandlung des Benzenylamidoxims in Benzaldoxim — das noch unbekanntes Formaldoxim<sup>1)</sup> liefern könnte, das sich leicht in Hydroxylamin und Formaldehyd spalten lassen müsste. Doch da diese Methode nur geringe Ausbeuten liefert, wurden diesbezügliche Versuche unterlassen.

Da ich einmal einen sehr intensiven Aldehydgeruch wahrgenommen hatte, als Alkoholdampf mit einer rostigen rothglühenden Eisenfläche in Berührung kam, glaubte ich im Eisenoxyd ein passendes Mittel zu haben, Dunst von Methylalkohol bei Gegenwart von Luft continuirlich in Formaldehyd überzuführen. In der That geräth unter diesen Bedingungen gelinde erhitztes Eisenoxyd in lebhaftes Glühen und liefert bedeutende Mengen Formaldehyd, neben Kohlensäure und Wasser, während das intermediär gebildete Eisenoxyduloxyd stets wieder zu Oxyd wird. Eine Erwärmung des Methylalkohols wie bei den Verfahren von Hofmann und von Tollens erwies sich hier als absolut unnöthig, auch ist ein Kühlapparat überflüssig. Da bei richtiger Leitung kein oder doch nur Spuren von Methylalkohol unverbraunt das glühende Eisenoxyd passieren, so fällt auch nachher das bei den obengenannten Verfahren nöthige Abdestilliren desselben weg. Noch vortheilhafter als das Eisenoxyd erwies sich aber oberflächlich oxydirter Kupferdraht. Ich habe anfangs 6—8procentige Formaldehydlösungen erhalten; später als ich die günstigsten Umstände ausgefunden hatte, solche von 15%—20% Aldehydgehalt. Dass mein Verfahren wohl das einfachste der bis jetzt bekannten ist, wird Niemand in Abrede stellen, der sich mit der Darstellung von Formaldehyd beschäftigt hat.<sup>2)</sup> Der Apparat kann Tag und Nacht

<sup>1)</sup> Die Darstellung des Formaldoxims (Methylaldoxims) wurde zwar von Petraczek in Aussicht gestellt (Ber. chem. Ges. 15, 2786), aber nicht ausgeführt. Ich erhielt nach dem Verfahren von V. Meyer eine leicht flüchtige, stehend riechende Flüssigkeit neben einem andern in der wässrigen Schichte bleibenden Körper.

<sup>2)</sup> Tollens erhielt in seinen Destillaten im günstigsten Falle 3,5% Aldehydgehalt (Ber. Berl. chem. Ges. 15, 1631). Erst durch

fortarbeiten und braucht ausser Beschickung des Gefässes mit Methylalkohol keine Beaufsichtigung. Explosionen sind nicht zu befürchten, wie mir die Erfahrung mit meinen zwei Apparaten, welche vier Monate lang ununterbrochen im Gange waren, gelehrt hat.

Um den Apparat in Gang zu setzen, ist eine gute Saugpumpe nöthig, um einen möglichst raschen Luftstrom zu erzeugen. Dieser passirt zuerst ein Gefäss mit Schwefelsäure, dann ein etwa  $\frac{1}{2}$  Lit. haltendes, zur Hälfte mit Methylalkohol beschicktes Gefäss, hierauf eine 30 Cm. lange Röhre aus böhmischen Glase, in welchem sich ein 5 Cm. langer, aus grobem Kupferdrahtnetz hergestellter Cylinder befindet, hierauf eine 300—400 Ccm. haltende leere Vorlage und zuletzt zwei zur Hälfte mit Wasser gefüllte Flaschen, um den in der ersten Vorlage noch nicht condensirten Antheil des Formaldehyds aufzufangen. Die erwähnte Glasröhre ist gegen die Vorlage hin etwas geneigt und zu einem zur Vorlage führenden Röhrrchen ausgezogen; sie ist ferner an der Stelle (im ersten Drittel), wo sich der Kupferdrahtcylinder befindet, mit einem Messingdrahtnetz umgeben. Erwärmt man diese Stelle mässig, so tritt beim Herankommen des mit Methylalkohol beladenen Luftstroms lebhaftes Glühen ein. Je rascher der Luftstrom, desto stärker darf das Glühen sein. Die Durchschnittstemperatur des Zimmers betrug etwa  $18^{\circ}$ .

Nicht nur Alkohole, sondern auch Aether; Ester und Kohlenwasserstoffe,<sup>1)</sup> ja sogar Basen können auf diese Weise in Aldehyde übergeführt werden. So liefern Aethyläther und Essigäther Acetaldehyd, Toluol Benzaldehyd. Benzol,

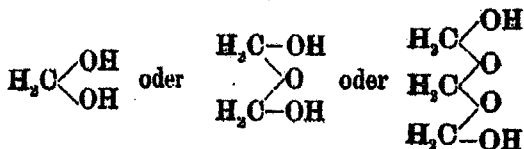
---

weitere Destillation konnte er concentrirtere Lösungen bekommen. (Das. 16, 917.)

<sup>1)</sup> Die Bildung von Aldehyden aus Kohlenwasserstoffen, wenn diese mit erhitztem Eisenoxyd und Luft zusammentreffen, scheint mir in einer Hinsicht besondere Beachtung zu verdienen, nämlich bei der Bildung der ersten organischen Materien auf unserer Erde. Kohlenwasserstoffe können aus Kohleneisen und Wasserdampf oder Chlorwasserstoff entstehen. Auf erwähnte Weise in Aldehyde verwandelt, konnte sie nun zu complicirten, stickstoffhaltigen werden. — Ueber eine etwas abweichende Hypothese Pflügers siehe dessen Archiv 10, 251 ff.

Ligroin, Terpentinöl liefern stark silberreducirende Destillate. Aethylamin giebt Acetaldehyd und Stickoxyd.

Will man aus der erhaltenen Formaldehydlösung den festen polymeren Aldehyd<sup>1)</sup> darstellen, so dunstet man dieselbe bei gelinder Wärme auf dem Wasserbad ein, bis ein herausgenommener Tropfen auf einer kalten Glasplatte erstarrt. Der Umstand, dass man auf diese Weise verfahren kann, deutet darauf hin, dass in der Lösung nicht der Aldehyd  $H_2CO$  einfach gelöst ist, sondern ein Glycol, sei es ein einfaches oder mehrfaches, also:



Beim Abdampfen wird Wasser abgespalten, und der unlösliche polymere Aldehyd  $(H_2CO)_3$  erzeugt.

#### Bestimmung des Formaldehyds.

Die quantitative Bestimmung des Formaldehyds in einer Lösung durch Wägung des abgeschiedenen Silbers wurde von Tollens<sup>2)</sup> versucht, aber nicht immer mit befriedigendem Erfolge. Ich stellte viele Versuche an, den Formaldehyd mit ammoniakalischer, mit Kali versetzter Silbernitratlösung zu titiren und gelangte trotz der möglichst verringerten Ammoniakmenge und der Vorsichtsmassregel, die Formaldehydlösung in die Silberlösung (nicht umgekehrt) fliessen zu lassen, zu schlechten Resultaten. Der Hauptübelstand beruht darin, dass der Formaldehyd sich sehr rasch mit Ammoniak zu dem nicht reducirenden „Hexamethylenamin“ verbindet. Gerade diesen Umstand nun, dass diese Base aus den beiden Stoffen sich so rasch bildet, dass sich die Lösung dann ohne

<sup>1)</sup> Dass das sogenannte Trioxymethylen der wahre Paraformaldehyd sei, d. h. dass ihm die Formel  $(CH_2O)_3$  zukomme, wurde in neuerer Zeit von Pratesi (Gazz. Chim. Ital. 14, 139) bestritten. Er glaubt, dass er die Verbindung  $(CH_2O)_3$  erhalten habe, und der bis jetzt dafür gehaltene Körper noch höher polymerisirt sei.

<sup>2)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 15, 1830 u. 16, 918.

Verlust abdampfen lässt, kann man nun, wie Legler zuerst angab,<sup>1)</sup> zur quantitativen Bestimmung des Formaldehyds benützen. Man verdampft nach Zusatz von gepulverten kohlensaurem Ammon 5 Ccm. der zu prüfenden Lösung zur Trockne und fügt vor dem Trocknen bei 100° noch etwas gepulvertes Ammoncarbonat zu. Controllversuche mit Paraformaldehyd ergaben mir ziemlich befriedigende Resultate.

### Die Condensation des Formaldehyds.

Meine ersten Versuche gingen, wie ich schon erwähnte, darauf aus, zuerst zwei Molecule Formaldehyd zum Aldehyd der Glycolsäure zu condensiren. Kochen der Formaldehydlösung mit Zinkspähnen, welches Mittel nach Riban den Acetaldehyd zu Aldol zu condensiren vermag, hatten nicht zum gewünschten Ziele geführt, und ich versuchte hierauf ein Gemenge von granulirtem Zink mit granulirtem Zinn. Nach sechsständigem Kochen am Rückflusskühler zeigte die Flüssigkeit ein auffallend starkes Reductionsvermögen, und da ich in Folge dessen glaubte, den gesuchten Aldehyd in der Lösung zu haben, wandte ich Kalkhydrat an, um eine weitere Condensation desselben bei gewöhnlicher Temperatur zu bewerkstelligen. In der That bemerkte ich nach 4- bis 5 tägigem Stehen die Bildung eines zuckerartigen Körpers in der Lösung. Dieser Umstand veranlasste mich nun zu den Versuchen, die Gegenwart jenes vermutheten Aldehyds der Glycolsäure auch zu beweisen. Allein dabei ergab sich die vollständige Abwesenheit desselben. Etwa 200 Ccm. der mit Zink und Zinn behandelten Formaldehydlösung wurden mit Silberoxyd geschüttelt, bis der stechende Geruch fast völlig verschwunden war und dann das Filtrat nach Versetzen mit Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction eingengt und die erhaltenen Krystalle umkrystallisirt. Es wurden so schön ausgebildete, luftbeständige, wasserhelle Säulen erhalten, die sich leicht in Wasser und sehr schwer in Alkohol lösten, und aus Quecksilberchlorid Calomel, aus Silbernitrat Silber abschieden.

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 16, 1335.

0,4725 Grm. gaben 0,4804 BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 59,82 % Ba.  
Ameisensäurer Baryt enthält 60,95 % Ba.

Auch in der Mutterlauge der erhaltenen Krystallisationen war absolut kein anderes Salz zu finden; es hatte somit weder Condensation zum Aldehyd der Glycolsäure noch zu dem der Glycerinsäure stattgefunden. Was nun jene stark reducirenden Eigenschaften betraf, so zeigte die genauere Untersuchung, dass sie auf dem Vorhandensein von ameisensäurem Zinnoxidul beruhten, dessen Bildung ich allerdings bei der grossen Menge des gleichzeitig vorhandenen Zinks nicht für möglich gehalten hatte.<sup>1)</sup>

Da nun der beobachtete zuckerartige Körper direkt aus dem Formaldehyd entstanden sein musste, so versuchte ich Kalkhydrat auf diesen bei gewöhnlicher Temperatur wirken zu lassen, und in der That hatte sich auch hier bald ein vom Methylenitan offenbar verschiedener Körper gebildet. Beim Schütteln von Kalkmilch mit Formaldehydlösung beobachtet man, dass mehr Calciumhydroxyd gelöst wird als von blossem Wasser<sup>2)</sup> und dass die klare Lösung beim Erhitzen einen starken flockigen Niederschlag von Kalkhydrat ausscheidet, welcher sich beim Erkalten wieder löst. Erhitzt man nach Erscheinen des weissen Niederschlags länger, so bemerkt man ebenfalls Wiederlösung, aber bald darauf Gelbfärbung (Methylenitanbildung) und Abscheidung eines gelben Niederschlags.

Bei einer quantitativen Untersuchung ergab sich folgendes: Eine neutral reagirende, frisch dargestellte Lösung von Formaldehyd von 4,904% Gehalt wurde mit etwas Kalkmilch unter öfterem Umschütteln  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen gelassen, dann vom überschüssigem Calciumhydroxyd abfiltrirt und mit dem Waschwasser das ursprüngliche Volum wieder

---

<sup>1)</sup> Aehnliche auffallende Thatsachen sind bereits im Handb. d. Chemie von Gmelin-Kraut, Cap. Zinnoxidulhydrat, erwähnt. Essigsaures Zinnoxidul wird nicht durch Zink, Zinnchlorür nicht durch Eisen gefällt.

<sup>2)</sup> Auch Aethylenglycol löst bekanntlich erhebliche Mengen Kalk, wie mehrwerthige Alkohole überhaupt.

ergänzt. 35 Ccm.<sup>1)</sup> ergaben nun, mit Kohlensäure behandelt, 0,376 Grm.  $\text{CaCO}_3$ , während das Filtrat davon, welches weder beim Erhitzen noch bei weiterer Behandlung mit  $\text{CO}_2$  sich mehr trübte, beim Ausfällen mit oxalsaurem Ammon etc. 0,207 Grm.  $\text{CaCO}_3$  lieferte. Es sind also von 100 Ccm. jener Formaldehydlösung gelöst worden:

0,429 Grm. Ca in lockerer, durch  $\text{CO}_2$  fällbarer Form<sup>2)</sup> und

0,236 Grm. Ca in festerer Form, welche jedenfalls dem gebildeten Ameisensaurem Kalk entspricht. Als nach fünf Tagen Stehen die Zuckerbildung vollendet war, ergab sich, dass die Menge des durch Kohlensäure fällbaren Kalks um nahezu  $\frac{2}{3}$  vermindert worden war. 100 Ccm. der Flüssigkeit gaben nämlich bei Behandlung mit Kohlensäure 0,284  $\text{CaCO}_3$  = 0,153 Grm. Ca. Ohne Zweifel nahm die Bildung des Ameisensauren Kalkes stetig zu, sodass zuletzt bei Vollendung des Condensationsprocesses die Menge des Aetzkalks nur noch eine sehr geringe ist, die aber hinreicht, bei längerem Stehen eine Gelbfärbung der gebildeten Zuckerlösung herbeizuführen.<sup>3)</sup> Wäre sie grösser, so würde rasch Zersetzung des Zuckers eintreten. Der Umstand, dass man früher Kalk oder Baryt bei Kochhitze wirken liess oder in grossem Ueberschuss nahm, bedingte, dass man statt eines erwarteten Zuckers dessen Zersetzungsprodukte erhielt, worauf ich später zurückkommen werde.

Was nun die gebildete neue Zuckerart betrifft, so schliesst sie sich eng an die Glycosen an; ich nenne dieselbe Formose. Dieselbe ist optisch inaktiv und gährt nicht mit Bierhefe.

### Darstellung und Eigenschaften der Formose.

Um die Formose darzustellen, verdünnt man die Formaldehydlösung so weit, dass sie nur noch einen Gehalt von

<sup>1)</sup> Nach Abzug der Correctur für zugesetzte Kalkmilch.

<sup>2)</sup> Diese Menge ist etwa 5 Mal so gross, als bei dem gleichen Volumen Kalkwasser.

<sup>3)</sup> Meine anfangs gehegte Meinung, dass nur der frisch dargestellte, aber nicht der polymerisirte Formaldehyd zur Condensation bei gewöhnlicher Temperatur tauglich sei, wurde durch den Versuch nicht bestätigt.

3,5%—4% Aldehyd besitzt, lässt dann mit etwas überschüssiger Kalkmilch unter häufigem Umschütteln eine halbe Stunde stehen und filtrirt dann. Das Filtrat muss mit Kalhydrat nahezu oder ganz gesättigt sein, was man daran erkennt, dass eine Probe beim Erlützen einen starken flockigen Niederschlag von Calciumhydroxyd ausscheidet. Ist die gelöste Kalkmenge zu gering, so kann die Condensation ganz ausbleiben und, ist andererseits die Formaldehydlösung zu concentrirt, so wird die Condensation sehr verzögert, während die Menge des ameisensauren Kalks rascher als sonst zunimmt.

Den allmählich sich vollziehenden Condensationsvorgang kann man daran erkennen, dass ein Tropfen der Mischung in kochende verdünnte Fehling's Lösung gebracht mit zunehmender Schnelligkeit Kupferoxydul ausscheidet; die frische Mischung thut dieses nur sehr langsam bei längerem Kochen. Ist nach 5—6 Tugen die Reductionsfähigkeit sehr intensiv geworden und der stechende Geruch des Formaldehyds verschwunden, so neutralisirt man mit Oxalsäure, engt das Filtrat zum dünnen Syrup ein, mischt diesen mit dem gleichen Volum starken Alkohols und erwärmt mehrere Stunden lang gelinde, wodurch der grösste Theil des ameisensauren Kalks auskrystallisirt. Das Filtrat wird bei gelinder Temperatur zum dicken Syrup eingeengt, mit dem mehrfachen Volum Alkohols gelöst und dann Aether zugesetzt, wobei der Zucker als zähe Masse ausfällt.

Dieses Rohprodukt theilte ich in drei Fractionen durch partielle Fällung. Die erste aus dem Syrup durch absoluten Alkohol gefällte Fraction enthält noch 1%—5% ameisensauren Kalks und zeigt gelbliche Färbung (während Fraction II und III meist farblos erhalten wurden). Die abgegossene Flüssigkeit, mit dem gleichen Volum Aether versetzt, gab die II. Fraction, während Fraction III in der alkoholisch-ätherischen Flüssigkeit blieb, ebenso etwa noch vorhandener Formaldehyd, welcher sich durch einen beissenden Nachgeschmack dieser Fraction leicht kenntlich macht.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Als Reagens auf Formaldehyd that das von A. v. Baeyer angegebene Mittel — Lösung von Pyrogallol in conc. Salzsäure vor-

Der ameisen-saure Kalk wird von dem Zucker auf die Weise getrennt, dass man den Kalk durch Oxalsäure kalt ausfällt, das Filtrat im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur zum Syrup einengt und diesem die beigemengte Ameisen-säure durch Alkoholäther entzieht [beim Eindampfen auf dem Wasserbade wäre Bildung von etwas formylirter Formose unvermeidlich].

Alle drei Fractionen besitzen intensiv süssen, an Rohrzuckersyrup erinnernden Geschmack, reagiren neutral und verhalten sich in den wesentlichsten Punkten ganz gleich z. B. gegen Phenylhydrazin oder gegen Fehling's Lösung. Die Reductions-kraft für letztere ist  $\frac{9}{10}$  von derjenigen der Dextrose. Von alkoholischen Lösungen jeder Fraction wurden 2 Ccm. verdunstet und bei  $90^{\circ}$  getrocknet gewogen; ferner wurden 2 Ccm. auf 50 Ccm. verdünnt und zu kochender vierfach verdünnter Fehling's Lösung bis zur Vollendung des Reductions-vorganges gesetzt. Zu 10 Ccm. Fehling's Lösung war nöthig von Fraction I = 0,055 Grm.; von II = 0,055 Grm.; von III = 0,053 Grm. Bis jetzt ist es mir nicht gelungen, den Zucker krystallisirt zu erhalten; der Syrup trocknet zu einer gummiartigen Masse ein, wenn er längere Zeit bei  $90^{\circ}$  erhalten wird.<sup>1)</sup> Im wohl getrockneten Zustand ist er in absolutem Alkohol wenig, in Aether gar nicht löslich, wohl aber löst er sich bis zu einem gewissen Grade in einer wasserhaltigen Mischung von Alkohol und Aether.

Die Formose entspricht bei  $85^{\circ}$ — $90^{\circ}$  getrocknet der Formel  $C_6H_{12}O_6$ .

- I. 0,2150 Grm. lieferten 0,3160 Grm.  $CO_2$  und 0,1350 Grm.  $H_2O$ .  
 II. 0,2180 Grm. lieferten 0,3212 Grm.  $CO_2$  und 0,1366 Grm.  $H_2O$ .  
 III. 0,2430 Grm. lieferten 0,5060 Grm.  $CO_2$  und 0,2161 Grm.  $H_2O$ .

treffliche Dienste; es entsteht dadurch ein weisser, an der Luft sich röthender Niederschlag. Auch salzsaures Phenylhydrazin kann hier mit vielem Vortheil angewendet werden, indem es bei gewöhnlicher Temperatur, selbst bei grosser Verdünnung des Aldehyds, eine weisse Opalescenz und bald darauf Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlags liefert, was bei Formose unter diesen Bedingungen nicht eintritt.

<sup>1)</sup> Zu den folgenden Versuchen wurde gewöhnlich Fraction II verwendet, welche nochmals aus alkoholischer Lösung durch Aether gefällt wurde.



	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	40,00	40,08	40,17	40,23
H	6,68	6,96	6,95	6,99
O	58,38	—	—	—

Trocknet man den Zucker bei 119°—120°, so verliert er stetig an Gewicht und erst nach 5—6 Tagen wird dieses constant.

0,1871 Grm. des so getrockneten Produktes gaben 0,8058 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1032 Grm. H<sub>2</sub>O, was auf die Formel C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> stimmt:

	Berechnet:	Gefunden:
C	44,44	44,50
H	6,17	6,18
O	49,39	—

Dieses Produkt ist keine zuckerartige Substanz mehr, es hat seinen süßen Geschmack vollständig eingebüsst und dafür einen intensiv bitteren angenommen. Schnell geht dieser Wasserabspaltungsprocess bei 150° vor sich. Ob dieses Produkt wieder in Formose zurückführbar ist, wie das Glucosan in Glucose, bezweifle ich.

Die Formose wird durch Digestion mit 0,5 procentiger Schwefelsäure scheinbar nicht verändert, durch eine von 2% büsst sie langsam an Reduktionskraft für Fehling's Lösung ein. Concentrirte Salzsäure bedingt beim Erwärmen Ausscheidung von Huminsubstanzen, und hierin ist die Formose ebenso empfindlich wie Levulose und Rohrzucker, während bekanntlich Dextrose in dieser Beziehung widerstandsfähiger ist. Concentrirte Schwefelsäure bräunt sie schon in der Kälte. — Gegen Alkalien ist sie womöglich noch empfindlicher als Dextrose; es tritt rasch Bräunung und Verminderung des Reduktionsvermögens ein. Auch Aetzkalk oder Aetzbaryt bedingen auffallend rasche Veränderung. Als ich zu 100 Ccm. einer 1 procentigen Formoselösung 3 Ccm. dicke Kalkmilch setzte und unter öfterem Umschütteln stehen liess, war nach vier Tagen das Reduktionsvermögen vollständig verschwunden. Die Formose verhindert wie andere Zuckerarten die Fällung des Kupferoxyds durch Aetzkalk; die anfangs tiefblaue Flüssigkeit scheidet aber schon bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzem Stehen

Kupferoxydul aus. — Mit Bleiessig giebt die concentrirte wässrige Formoselösung keinen Niederschlag, wohl aber auf Zusatz von Ammoniak. Dieser flockige Niederschlag färbt sich beim Erhitzen mit Wasser gelb, er ist in viel Wasser löslich und daraus durch Alkohol fällbar.

Kaliumpermanganat, Chromsäuremischung wirken beim Erwärmen heftig auf die Formose ein. Alkalische Ferricyankaliumlösung wird zu Ferrocyankalium reducirt, basisch salpetersaures Bismuth bei Gegenwart von kohlen saurem Natron geschwärzt; aus Goldchlorid, Palladiumnitrat, ammoniakalischer Silber- und alkalischer Kaliumquecksilberjodid-Lösung werden leicht die Metalle abgeschieden; Eisenchlorid wird zu Eisenchlorür.

Gegen alkalische Pikrinsäurelösung verhält sich Formose ebenso wie Dextrose und Levulose, d. h. es entsteht beim Erwärmen eine schön rothe Färbung. Ebenso analog ist das Verhalten zu indigschwefelsaurem Natron, welches bei Gegenwart von kohlen saurem Natron rasch durch Formose entfärbt wird.

Wenn man eine concentrirte alkoholische Lösung von Resorcin mit etwas Salzsäure erwärmt, dann Formose zufügt, so entsteht sofort eine tief rubinrothe Färbung. Rohrzucker giebt auf diese Weise rasch eine zwiebelrothe (ebenso Levulose), während Dextrose erst nach längerem Kochen eine schwach röthliche Färbung liefert [Reaction von Ihl und A. Pechmann<sup>1)</sup>].

Fast genau dieselben Resultate erhält man, wenn man statt der alkoholischen Resorcinlösung eine wässrige Pyrogallollösung nimmt, nur scheiden sich hier bei längerem Erwärmen bei Rohrzucker, Levulose und Formose harzige rothe bis violette Niederschläge ab.

Wenn man Rohrzucker mit concentrirter alkoholischer Lösung von Diphenylamin und etwas Salzsäure versetzt, so tritt beim Kochen eine gelblichgrüne Färbung auf, welche durch mehrere Nuancen in dunkelblau übergeht (Reaction von Ihl und A. Pechmann). Formose liefert unter diesen

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 1895, S. 761.

Umständen rasch eine braunviolette Färbung, während Dextrose erst beim anhaltenden Kochen eine schwach grüne Färbung liefert. [Levulose verhält sich auch hier wie Rohrzucker].

Mit rosanilinschwefliger Säure entsteht ebensowenig als mit Dextrose direct eine rothe Färbung, dagegen thut dieses eine alkalische Lösung von Diazobenzolsulfosäure, eine Reaction, welche indessen — ausser Kohlehydrate und Aldehyde im Allgemeinen — auch noch viele andere Substanzen geben.

Bei der Acetylirung verhält sich die Formose ganz analog der Dextrose. Ein Theil wurde mit drei Theilen Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr 24 Stunden auf 100° erwärmt, und der Röhreninhalt nach dem Verdunsten mit Benzol ausgekocht. Dieses hinterliess eine gelbliche, amorphe, intensiv bitter schmeckende Masse, schwer löslich in kaltem Wasser, welche der Triacetylglycose gleicht. Das vom Benzol Ungelöste war zum grössten Theile leicht in Wasser löslich, schmeckte ebenfalls sehr bitter und dürfte hauptsächlich das monoacetylrte Produkt enthalten haben. Krystallisirte Derivate sind hier ebensowenig erhältlich als bei Dextrose.

Durch Einwirkung von Salpetersäure sowie von Brom entstehen ausser viel Oxalsäure noch Säuren, deren genauere Untersuchung grössere Mengen erfordert. Es wurden 5 Grm. Formose mit dem  $3\frac{1}{2}$  fachen Gewichte Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht auf dem Wasserbade  $\frac{1}{2}$  Stunde erwärmt. Als die Entwicklung der braunen Dämpfe nachliess und die Flüssigkeit einen Tag sich überlassen blieb, krystallisirte nichts aus — es war also keine Schleimsäure gebildet. Auch die gewöhnliche Zuckersäure schien zu fehlen; denn es gelang nicht, das saure schwer lösliche Kalisalz zu erhalten, wohl aber zeigte sich neben den Nadeln des Salpeters eine geringe Menge unschwer löslicher Krystalldrüsen. Aus der Mutterlauge wurde nach starker Verdünnung durch Kochen mit kohlen-saurem Kalk die Oxalsäure entfernt und heiss filtrirt, worauf sich bei einigem Stehen ein mikrokrySTALLINISCHES Pulver ausschied. Dieses wurde mit einer zur vollständigen Lösung nicht hin-

reichenden Menge Wasser gekocht und heiss filtrirt. Aus diesem Filtrat fiel bei längerem Stehen wieder ein schwer lösliches Kalksalz als feines Pulver aus.

0,0677 Grm. desselben gaben nach dem Trocknen bei  $120^{\circ}$  0,0390 Grm.  $\text{CaSO}_4$ , entsprechend = 16,94 % Ca; von dem ungelöst gebliebenen Kalksalz gaben 0,0815 Grm. 0,0495 Grm.  $\text{CaSO}_4$ , entsprechend 17,85 % Ca. Zuckersaurer Kalk würde 16,18 %, arosorbinsaurer 18,34 %, weinsaurer 21,09 % Ca verlangen.

Es dürfte daher hier ein Gemenge mehrerer Salze vorliegen.<sup>1)</sup>

Brom wirkt ziemlich rasch auf Formose ein. In einer Lösung von 20 Grm. Formose in 100 Grm. Wasser, welche mit 20 Grm. Brom versetzt wurde, verschwand das flüssige Brom nach zwei Tagen, während das in der Flüssigkeit gelöste Brom selbst nach zwei weiteren Tagen sich nicht weiter zu vermindern schien, obgleich noch viel Zucker unangegriffen war. Nach Entfernung des freien Broms durch einen Luftstrom extrahirte Aether neben einer geringen Menge ölig-harziger Substanz eine in Nadeln und Blättern krystallisirende Säure, welche sich als Oxalsäure documentirte. Die mit Aether ausgeschüttelte HBr-haltige Flüssigkeit wurde kalt so lange mit Silberoxyd versetzt, bis etwas Silber in Lösung gieng, das Filtrat vom AgBr nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff zum dünnen Syrup verdunstet und dieser wieder mit Aether ausgeschüttelt, der aber nur äusserst geringe Mengen einer Säure aufnahm. Es wurde nun die ausgeschüttelte Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk gekocht, heiss mit Alkohol gefällt und diese Fällung fünf Mal wiederholt. Das so erhaltene, vom Zucker völlig befreite Kalksalz war nicht zum Krystallisiren zu bringen. Bei  $120^{\circ}$  getrocknet ergab sich ein Gehalt von 13,08 % Ca. Reines gluconsaures Salz kann daher nicht vorgelegen haben (verlangt 9,30 % Ca), wohl aber das der Trioxybuttersäure (Erythroglucinsäure), das 12,90 % Ca verlangt. Hiermit wäre das gleichzeitige Auftreten der Oxalsäure sehr gut vereinbar.

<sup>1)</sup> Die aus Formose hervorgehenden Säuren werden, nach Analogie zu schliessen, optisch inactiv sein, es wäre daher eine inactive (neue) Zuckersäure und statt Weinsäure Traubensäure zu erwarten.

Nach Kiliani<sup>1)</sup> wird Levulose von Brom viel schwerer angegriffen als Dextrose. Jene liefert dabei viel Oxalsäure und keine Gluconsäure, diese aber viel Gluconsäure, und keine oder nur Minimalmengen von Oxalsäure. Die Formose wird von Brom zwar schwerer als Dextrose, aber leichter als Levulose angegriffen und schliesst sich in dem Verhalten gegen Brom der letzteren an.<sup>2)</sup>

Mit nascirendem Wasserstoff liefert die Formose weder Dulcitol noch Mannit, sondern syrupöse, schwer zu charakterisirende Körper, worunter wohl ein Isomeres jener Körper sich befinden mag. In eine 5 procentige Formoselösung wurde allmählich Natriumamalgam eingetragen, und die alkalische Reaction in kleinen Zwischenpausen durch Neutralisation mit Schwefelsäure weggenommen. Als die Reductionsfähigkeit für Fehling's Lösung fast verschwunden war, wurde die mit Schwefelsäure neutralisirte Flüssigkeit eingeengt, und das Natriumsulfat durch Auskrystallisiren und Behandeln der Mutterlauge mit Alkohol so gut wie möglich entfernt. Der Alkohol hinterliess nach dem Verdunsten einen Syrup, der zum Theil in absolutem Alkohol leicht (a), zum Theil sehr schwer darin löslich war (b). Weder (a) noch (b) zeigte selbst nach Wochen Neigung zum Krystallisiren. Die Prüfung auf etwa gebildetes Glycerin<sup>3)</sup> fiel völlig negativ aus. Beim Erhitzen verhielten sich beide Produkte sehr ähnlich dem Mannit. Das Produkt (a) gab bei 100° getrocknet Zahlen, welche nach Abzug der Asche (9,16%) auf die Formel  $C_6H_{12}O_5$  annähernd stimmen, also einem Anhydrid eines mannitartigen Körpers entsprechen. Viel Gewicht kann jedoch auf dieses Resultat nicht gelegt werden, da ein Theil der Asche aus  $Na_2CO_3$  bestand, das also jedenfalls einem in (a) vorhandenem organischen Natriumsalz entstammte.

<sup>1)</sup> Ueber Inulin. Preisschrift. S. 32—37. München 1880.

<sup>2)</sup> Ein Kalksalz, dessen Ca-Gehalt ebenfalls auf trioxybuttersaures Salz stimmt, haben vor kurzem Herzfeld u. Börnstein aus Levulose erhalten (Ber. 18, 3358), ebenso Hoenig, das. 19, 171.

<sup>3)</sup> Boucharlat fand bekanntlich unter den Reductionsprodukten der Dextrose durch Natriumamalgam auch Aethyl-, Hexyl- und Isopropylalkohol.

### Verhalten der Formose zu Spross- und Spaltpilzen.

Bierhefe verhält sich gegen Formose indifferent, ich konnte unter keinen Umständen Gährung herbeiführen. Besondere Sorgfalt wurde darauf verwendet, jede Spur Ameisensäure zu entfernen, von welcher wir durch Erlenmeyer, v. Planta, J. Ziegler, G. Hofmann und Schnetzler wissen, dass sie einen stark antiseptischen Charakter besitzt. So fand Letzterer<sup>1)</sup>, dass *Bacterium subtile*, welches einer einstündigen Siedehitze widersteht, durch  $\frac{1}{2000}$  Ameisensäure getödtet wird. Ein Zusatz von 0,1% Ameisensäure zu einer in Alkoholgährung befindlichen Zuckerlösung sistirt die Gährung. Ich trennte die letzten Spuren Ameisensäure durch wiederholte Fällung mit absolutem Alkohol, fällte die Formose mit ammoniakalischen Bleiessig und schied sie daraus wieder durch Schwefelwasserstoff ab, aber in keinem Falle trat durch Bierhefe Gährung ein, obwohl die sonstigen Bedingungen ebenfalls so günstig wie möglich waren. Die Formoselösungen wurden 3 procentig genommen und noch 0,2% Pepton und ebensoviel  $K_2HPO_4$  dazu gefügt. Controlversuche mit analogen Dextroselösungen ergaben, dass die Hefe in sehr gutem Zustand sich befand und hier energische Gährung erregte. Auch längere Digestion mit 1—4 procentiger Schwefelsäure veränderte die Formose in dieser Beziehung nicht.

Durch Spaltpilze kann jedoch eine wenn auch sehr langsame Gährung herbeigeführt werden. Ich nahm eine 5 procentige Lösung, setzte 5 Ccm. Heuwasser, 1% Pepton, gefüllten kohlensauren Kalk und noch 0,1%  $K_2HPO_4$  zu. Als nach drei Wochen Stehen bei gewöhnlicher Temperatur der meiste Zucker verschwunden war, wurde eingeengt, die Kalksalze mit Salzsäure zersetzt und hierauf mit Aether geschüttelt. Dieser hinterliess beim Verdunsten eine saure syrupöse Flüssigkeit, in welcher bald verzweigte Nadeln erschienen, die auf Fliesspapier abgetrocknet, aus einigen

<sup>1)</sup> Maly's Jahresber. f. Thierchemie 1884, S. 483.

Tropfen Wasser umkrystallisirt, genau den Bernsteinsäurekrystallen glichen und auch beim Erhitzen die so stechenden, zum Husten reizenden Dämpfe derselben lieferten. Jener saure Syrup wurde mit Zinkhydroxyd gekocht, und das Filtrat der Verdunstung überlassen, wodurch Krystalle von der charakteristischen Form des milchsäuren Zinks erhalten wurden.

0,0740 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben bei 100° einen Verlust von 0,0132 Grm. Wasser und beim Glühen 0,0198 Grm. ZnO.

	Verglucht:	Gefunden:
H <sub>2</sub> O	18,18 %	17,93
Zn	21,98 %	21,24

Obwohl die Menge der gebildeten Milchsäure nicht sehr bedeutend war, so war sie doch gegenüber der Bernsteinsäure das Hauptprodukt. Als ich den Versuch etwas modificirt wiederholte, und einen Tropfen sauer gewordene Milch als Aussaat nahm, war die Ausbeute an Milchsäure grösser.

Auch die Einwirkung der Schimmelpilze, besonders von *Penicillium glaucum*, wurde versucht. Durch Pasteur<sup>1)</sup>, Le Bel<sup>2)</sup> und Lewkowitsch<sup>3)</sup> ist an verschiedenen Substanzen (Traubensäure, Amylalkohol, Propylglycol, Methylpropylcarbinol, Mandelsäure); die bei künstlicher Darstellung optisch inactiv sind, gezeigt worden, dass sie durch niedere Pilze in optisch active verwandelt werden können<sup>4)</sup>, indem zuerst rechts- und linksdrehende Substanz durch Spaltung gebildet und vorzugsweise die eine derselben im Lebensprocess der Pilze verbraucht wird. Dasselbe Princip, hoffte ich, würde bei Formose ein optisch actives Produkt liefern. Es wurden 200 Ccm. einer 5 procentigen Formoselösung mit 1 Grm. Diammoniumphosphat, 0,5 Grm. Monokaliumphosphat, 0,2 Grm. Magnesiumsulfat und 2 Tropfen verdünnter Phosphorsäure (um der Spaltpilzentwicklung entgegen zu wirken) versetzt, und auf die Lösung Schimmelsporen ausgesät und

<sup>1)</sup> Compt. rend. 46, 615; 51, 298.

<sup>2)</sup> Dds. 87, 218; 89, 312; 92, 533.

<sup>3)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 15, 1506.

<sup>4)</sup> Vor kurzem vollführte E. Schulze denselben Process mit inactivem Leucin.

bei Luftzutritt, in einem mit Fliesspapier bedeckten Cylinder-  
glase drei Wochen stehen gelassen. Als jetzt die Titration  
ergab, dass nahezu die Hälfte des Zuckers durch den sich  
kräftig entwickelnden Pilzrasen verzehrt war, wurde das  
Filtrat mit kohlensaurem Kalk gekocht, mit Thierkohle ent-  
färbt und auf 60 Ccm. eingeengt. Es ergab sich jetzt eine  
entschiedene, aber nur etwa 5° betragende Drehung der  
Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts. Es scheint da-  
her, dass hier zwar Spaltung in rechts- und linksdrehende  
Substanz erfolgt, aber die beiden Produkte auch nahezu  
gleich leicht im Organismus des Pilzes wieder Verwendung  
finden, so dass eine der activen Substanzen sich nicht in  
grösseren Mengen anhäufen kann. Noch sei bemerkt, dass  
auch nach dreiwöchentlicher Schimmelcultur in jener Zucker-  
lösung Presshefe keine Gährung darin hervorrief.

Was nun Verbindungen der Formose betrifft, so  
lassen sie sich auf demselben Wege, auf dem Dextrosever-  
bindungen erhalten werden, darstellen, nur muss bei den  
Verbindungen mit den Alkalien und alkalischen Erden noch  
viel grössere Vorsicht angewandt werden.

Alkoholische Formoselösung liefert mit alkoholischer  
Kali- oder Natronlösung klebrige Niederschläge. Die Baryt-  
verbindung, mit weingeistiger Aetzbarytlösung, von der ein  
Überschuss sorgfältigst zu vermeiden ist, dargestellt, bildet  
in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Flocken.

0,229 Grm. gaben, in gelinder Wärme getrocknet, 0,159 Grm.  
 $\text{BaSO}_4 = 40,8\% \text{ Ba}$ , was der Formel  $\text{BaOC}_6\text{H}_{11}\text{O}_6$  entspricht, welche  
41,14% Ba enthält.

Die Bleiverbindung, mit ammoniakalischem Bleiessig  
und Zusatz von Alkohol dargestellt, ist in Wasser nicht  
sehr schwer löslich.

0,248 Grm. des bei 100° getrockneten Bleisalzes gaben 0,218 Grm.  
 $\text{PbSO}_4 = 61,3\% \text{ Pb}$ , was auf eine Mischung von zwei Salzen deutet,  
nämlich von  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6\text{Pb}_2$  und von  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Pb}$ . Eine Mischung von  
äquimolekularen Mengen dieser beiden Salze würde verlangen  
63,5% Pb.

Löst man Formose in mässig starkem Alkohol und  
setzt etwas Aether zu, so giebt Bleiessig allein, ohne Ammo-  
niakzusatz, einen Niederschlag.



0,485 Grm. derselben gaben 0,446 PbSO<sub>4</sub> = 62,76 % Pb, was der eben erwähnten Zahl noch näher kommt.

Mit Chlornatrium scheint sie ebenfalls eine Verbindung zu liefern. Mischt man äquimolekulare Mengen Kochsalz und Formose und etwas Wasser, so krystallisirt zuerst ausschliesslich Kochsalz aus, aber in der abgegossenen Mutterlauge bilden sich nach einigen Wochen neben Kochsalzkrystallen auch Prismen. Indessen mit dem Dickerwerden des Syrups wird die Krystallbildung mehr und mehr verzögert, so dass es mir nicht gelang, grössere Mengen im zur Analyse tauglichen Zustande zu erhalten.

Bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf Formose entsteht eine krystallisirende Verbindung; doch ist hier längere Einwirkung in concentrirter Lösung erforderlich. Nach Emil Fischer wird die von ihm Phenylglucosazon genannte Verbindung erhalten, indem man einen Theil Glucose mit zwei Theilen salzsaurem Phenylhydrazin und drei Theilen essigsäurem Natron in wässriger Lösung erwärmt<sup>1)</sup>, worauf sich bald lange gelbe Nadeln ausscheiden. Bei Formose aber ist es vortheilhaft, diese in etwas grösserer Menge zu nehmen und die Mischung bis zum Syrup einzuengen. Dieser hinterlässt beim Behandeln mit Wasser einen darin schwer löslichen Körper, welcher beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Wasser in kleinen gelben Nadeln ausfällt. Dieses Rohprodukt wird entweder durch kalte Extraction mit Toluol gereinigt oder durch wiederholtes Umkrystallisiren aus mit Wasser vermischem Alkohol, wobei man die zuerst ausfallenden braungelben Parthien entfernt. Man erhält so eine schön gelbe, aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse.

Die Verbindung ist wie die von E. Fischer beschriebenen indifferent gegen verdünnte wässrige Alkalien und leicht löslich in concentrirten Säuren. Sie ist leicht zersetzlich beim Erhitzen, wobei starke Verkohlung und Entwicklung von Blausäure und Ammoniak eintritt. Auf Fehling's Lösung wirkt sie reducirend. In kaltem Alkohol ist die Formoseverbindung viel leichter löslich, als die Dextrose-

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 17, 576.

oder Levuloseverbindung; auch liegt der Schmelzpunkt weit niedriger, nämlich bei  $122^{\circ}$ — $123^{\circ}$ .<sup>1)</sup> Die wiederholt umkrystallisirte Verbindung<sup>2)</sup> von vier verschiedenen Darstellungen gab folgende analytische Resultate:

- I. 0,205 Grm. gaben 80,7 Ccm. N bei 719 Mm. Bar. und  $17,5^{\circ}$ .  
 II. 0,184 Grm. gaben 28,6 Ccm. N bei 711 Mm. und  $17,8^{\circ}$ .  
 III. 0,228 Grm. gaben 85,9 Ccm. N bei 712 Mm. und  $21,4^{\circ}$ .  
 IV. 0,1570 Grm. gaben 0,8628 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,0900 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 V. 0,2162 Grm. gaben 0,4986 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1282 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 VI. 0,2560 Grm. gaben 0,5935 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1510 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 VII. 0,2186 Grm. gaben 0,5038 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1288 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 VIII. 0,2420 Grm. gaben 0,5661 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1390 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 IX. 0,1372 Grm. gaben 0,3650 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,0089 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

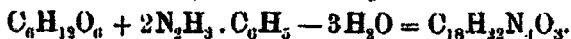
Diese Zahlen deuten auf die Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_3$ .

Verlangt:

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
C	63,15	—	—	62,98	62,69	63,28	62,85	63,77	63,32
H	6,43	—	—	6,37	6,58	6,55	6,50	6,33	6,63
N	16,37	16,31	16,88	16,69	—	—	—	—	—

Während bei der Bildung der Verbindungen der Dextrose, Levulose und Galactose mit Phénylhydrazin 2 Mol. Wasser und 2 Atome Wasserstoff austreten (E. Fischer), sind hier also 3 Mol. Wasser abgespalten worden und der Process erklärt sich durch folgende Gleichung:



Aus dem Charakter der Formose geht unbestreitbar eine grosse Aehnlichkeit mit den Glucosen<sup>3)</sup> hervor und die Vermuthung, dass, wie bei Traubensäure, es auch hier noch gelingen könnte, eine Spaltung in zwei entgegengesetzt active Bestandtheile herbeizuführen, ist nicht von der Hand zu weisen. Sollte dieses gelingen, so dürften wir doch immerhin

<sup>1)</sup> Die Verbindung der Dextrose schmilzt bei  $204^{\circ}$ , der Galactose bei  $182^{\circ}$ , des Sorbins bei  $164^{\circ}$  (E. Fischer).

<sup>2)</sup> Es ist besonders zu beachten, dass die Formose frei von Formaldehyd sei, der wie oben erwähnt, einfach zu erkennen und durch Fällen der alkoholischen Formoselösung mit Aether zu entfernen ist.

<sup>3)</sup> Dass in der Formose eine normale Kohlenstoffkette vorhanden ist, dürfte als wahrscheinlich anzunehmen sein. Leider lässt sich der einfachste Beweis — die Ueberführung in normales Hexyljodür — nicht bewerkstelligen, weil Jodwasserstoff hier (wie bei Levulose) rasch verkohlend wirkt.

Gährfähigkeit der Produkte nicht mit positiver Sicherheit erwarten. Es gehört hierzu jedenfalls eine bestimmte relative Stellung der an den verschiedenen Kohlenstoffatomen befindlichen Hydroxylgruppen. Sorbin, Arabinose und Eucalyn sind bei optischer Activität doch ganz unfähig, die Alkoholgärung durch Sprosspilze zu erleiden; dagegen liefert Sorbin bei der Spaltpilzgärung, wie die Dextrose und Formose, Milchsäure.

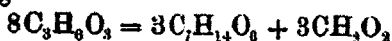
Da die drei Eigenschaften: Starke Reductionsfähigkeit für Fehlings Lösung, optische Inactivität und Gährungsunfähigkeit durch Bierhefe auch bei der von Carius beschriebenen<sup>1)</sup> Phenose sich wieder vereint vorfinden, so war hier ein genauerer Vergleich angezeigt. Nach Carius geht nun dieser Körper nicht die Milchsäuregärung ein und liefert bei Behandlung mit Baryt bei 100° eine Säure von derselben Zusammensetzung wie die Phenose, ein Process, der wie aus der Beschreibung hervorgeht, ganz ohne Nebenprodukte zu verlaufen scheint, was bei der Formose durchaus nicht der Fall ist (siehe weiter unten). Ein Umstand indess, der noch auffälliger ist, ist der, dass bei der von Carius angegebenen grossen Empfindlichkeit der Phenose gegen alkalische Substanzen or diesen Zucker dadurch herstellen lässt, dass man das aus Benzol durch Addition von unterchloriger Säure gewonnene Trichlorhydrin 6—8 Stunden mit kohlensaurem Natron auf dem Wasserbade digerirt. Zwar wird nur die berechnete Menge dieses Salzes verwendet, indessen bei dieser lange dauernden Digestion muss doch stets der bereits gebildete Zucker mit noch unverändertem kohlensaurem Natron in Berührung sein. Ich habe mich in der That bei dem Versuch, eine kleine Menge Phenose darzustellen überzeugt, dass allmählich eine braune Lösung entsteht, welche allerdings Fehling's Lösung reducirt, aber kaum eine reine Substanz enthält. Die reine Phenose dürfte sich bei genauerer Prüfung wohl noch der aromatischen Reihe zugehörig erweisen, und wäre vielleicht durch vorsichtige Wasserstoffaddition zu den jüngst von

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 1864, 324.

Nietzki und Benckieser entdeckten Hexaoxybenzol<sup>1)</sup> zu erhalten. Die Möglichkeit, 6 Atome Wasserstoff anzulagern, könnte vielleicht hier ebenso durch die 6 Hydroxyle gegeben sein, wie bei Mellithsäure dieses durch 6 Carboxylgruppen der Fall ist.<sup>2)</sup>

### Das Methylenitan.

Nachdem ich gefunden hatte, dass der Formaldehyd sich durch Calciumhydroxyd zu einem Körper condensiren lässt, dessen Eigenschaften ihn zu den wahren Zuckerarten stellen, und gesehen hatte, dass dieser Körper durch alkalisch reagirende Substanzen sehr leicht weiter verändert wird, besonders rasch in der Wärme, war mir klar, dass das Methylenitan ein Gemenge von Umwandlungsprodukten der Formose ist, welchem noch variable, bis zu 20% steigende Mengen, unveränderter Formose beigemischt sein können. Schon die Analysen Butlerow's<sup>3)</sup>, welche einmal 43,86% C, dann 41,23% C ergaben, deuten auf ein variables Gemenge.<sup>4)</sup> Dieser Forscher giebt dem Methylenitan die Formel  $C_7H_{14}O_8$ , fügt aber das Wort „vorläufig“ dazu, da er eine endgültige Formel nicht aufstellen wollte. Die gleichzeitige Bildung der Ameisensäure sucht er durch die Gleichung



zu erklären. Indessen da der Formaldehyd durch alkalische Substanzen leicht auch eine Spaltung in Methylalkohol und Ameisensäure erfahren kann, so erklärt sich das Auftreten der letzteren auf einfachere, von der Methylenitanbildung unabhängige Weise.

Ich stellte mir das Methylenitan genau nach Butlerow's Angaben dar (Zugeben von Kalkwasser zu kochender Lösung von „Trioxymethylen“), fand aber bei dem Präparate keinen süßen, sondern einen bitteren, und an gebrannten Zucker erinnernden Geschmack. Auch Kopp und Michael

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 18, 505.

<sup>2)</sup> Siehe v. Baeyer; Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 15.

<sup>3)</sup> Das. 120, 296.

<sup>4)</sup>  $C_6H_{10}O_5$  enthält 44,44% C,  $C_6H_{12}O_6$  40,00% C.

landen ihr Condensationsprodukt bitterschmeckend, Tollens erwähnt den Geschmack gar nicht. Dieser Forscher beschäftigte sich längere Zeit mit der Reindarstellung des Methylenitans und gelangte dann zu Formel  $C_6H_{10}O_6$ .<sup>1)</sup>

Er ist der Ansicht, dass sein gereinigtes Methylenitan nicht zu den Kohlenhydraten gehört und dass im rohen Methylenitan ein Gemenge vorliege, was in der That leicht nachzuweisen ist. Da mir nun Versuche gezeigt haben, dass bei Behandlung von Formaldehyd mit überschüssigem Kalkhydrat bei höherer Temperatur (70°—90°) ein Substanzgemenge entsteht, das in seinen Eigenschaften gar nicht zu unterscheiden ist von dem Produkt, welches die Formose unter gleichen Umständen liefert, so fragte sich noch, was für einen chemischen Charakter denn die Hauptsubstanz in diesem Gemenge habe. Die Antwort darauf war, dass hier ein saccharinartiges Produkt gebildet sein müsse.

Um dieses zu prüfen, wurden 8 Grm. dicker Formosesyrup mit 50 Ccm. Wasser und 10 Grm. Barytkrystalle auf dem Wasserbade einige Stunden digerirt und als die Reductio[n]sfähigkeit für Fehling's Lösung verschwunden war, die tiefbraun gewordene Flüssigkeit filtrirt. Im Filter blieben kohlensaurer Baryt und gelbgefärbte Barytsalze organischer Säuren.

Das Filtrat wurde mit Schwefelsäure von Baryum befreit und zum Syrup verdunstet. Da dieser keinerlei Tendenz zur Krystallisation zeigte, wurde er in wenig kaltem Wasser gelöst, mit kohlensaurem Kalk in der Kälte versetzt und dann die Lösung mit Alkohol vermischt, wodurch ein Niederschlag (a) entstand. Das alkoholische Filtrat wurde eingengt und mit heissem absolutem Alkohol behandelt, wobei wieder etwas Kalksalz ungelöst blieb. Dieses wurde nochmals wiederholt, um alle Kalkverbindungen abzuschneiden und zuletzt eine braune, in absolutem Alkohol leicht lösliche Materie von intensiv bitterem Geschmack erhalten, welche kaum eine Spur von Wirkung auf kohlensauren Kalk in der Kälte hatte, dagegen sehr viel unter Kohlen-

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 15, 1882; 16, 919.

### 344 Loew: Ueb. Formaldehyd u. dessen Condensation.

säureentwicklung beim Kochen löste — genau wie es Lactone thun. Die ganze Umwandlung der Formose durch Aetzbaryt oder Aetzkalk erinnert in allen Stücken an die Saccharinbildung aus Glycose, die Abscheidung schwer löslicher gelber Salze, das Auftreten des intensiv bitteren Geschmacks — ja auch die gleichzeitige Bildung von Milchsäure trifft in beiden Fällen zu; denn der oben erwähnte Niederschlag von Kalksalzen (a) lieferte mit Salzsäure und Aether behandelt bei dem Verdunsten des letzteren eine syrupöse Säure, deren Zinksalz genau den Formen des milchsauren Zinks entsprach.

Nach dem Umkrystallisiren lieferten 0,0297 Grm. im lufttrocknen Zustand bei 100° einen Verlust von 0,0055 Grm. und beim Glühen 0,0076 Grm. ZnO; entsprechend 18,51 % Wasser und 20,19 % Zn. Das milchsaure Zink enthält 18,18 % Wasser und 21,88 % Zink.

Bei der zur Verfügung stehenden sehr geringen Menge können wohl kaum bessere Annäherungswerthe erwartet werden.<sup>1)</sup>

Will man nun den Namen Methylenitan beibehalten, so kann man ihn dem Hauptumwandlungsprodukt der Formose durch Kalk oder Baryt lassen, dem Saccharin der Formose, welches Tollens in reinem gereinigtem Methylenitan jedenfalls schon in Händen hatte und für das er die Formel  $C_6H_{10}O_5$  fand.

#### Der Formaldehyd in pflanzenphysiologischer Beziehung.

Durch den Nachweis, dass aus Formaldehyd durch Condensation eine den Glycosen nahe stehende Zuckerart hervorgeht, hat die Assimilationstheorie A. v. Baeyer's ohne Zweifel eine weitere Stütze erhalten. Von noch höherem Interesse wäre es, wenn statt der neuen Zuckerart durch Modificationen des Condensationsverfahrens Dextrose resultiren würde.

---

<sup>1)</sup> Es mag hier erwähnt werden, dass Tollens auch bei Behandlung des Methylenitans mit Schwefelsäure etwas Milchsäure erhielt. (Ber. Berl. chem. Ges. 15, 920.)

Ein wichtiger Beitrag für die Bildung des Formaldehyds im Chlorophyllkorn wäre geliefert, wenn es gelänge, durch Zufuhr von Formaldehyd Stärkemehlbildung in den Zellen zu erzielen. Bekanntlich bildet sich ja Stärkemehl sehr rasch, wenn man lebende grüne Pflanzenzellen (welche man durch längere Verdunkelung zum Aufzehren ihres Stärkemehlvorraths veranlasst hat) mit kohlenstoffhaltigem Wasser dem Lichte exponirt. Das Stärkemehlkorn wächst so zu sagen aus dem Chlorophyllapparat heraus und lässt sich bei manchen Objecten schon nach einigen Stunden deutlich mikroskopisch wahrnehmen. Dass vor dem Stärkemehl Dextrose auftritt hat Jos. Böhm<sup>1)</sup> nachgewiesen, indem er durch Zuckerzufuhr von aussen Stärkemehlproduktion im Innern der Zellen erzielte. „In Blättern, Stiel- und Stengelstücken von *Phaseolus multiflorus*, die entzückt wurden, erscheint schon nach 24 Stunden Stärke, wenn dieselben auf Zuckerslösung gelegt, resp. mit den Enden darin eingetaucht werden. Die Stärkemenge ist bedingt durch die Concentration der Zuckerslösung.“ Die Zuckerslösung wurde bis 20% stark von Böhm angewandt.

Es wäre nun von höchstem pflanzenphysiologischem Interesse, wenn der Formaldehyd als Zwischenglied zwischen Kohlensäure ( $\text{CO}_2$ ) und Dextrose nachgewiesen werden könnte. Manche Versuche sind in dieser Richtung angestellt worden, so von Reinke<sup>2)</sup> und von Mori<sup>3)</sup>, welche Blätter mit Wasser erhitzten oder Pflanzensäfte destillirten und bei den ersten übergehenden Tropfen stark Silber reducirende Eigenschaften wahrnahmen. Indessen wurde die Natur des reducirenden Körpers nicht näher aufgeklärt, weil dessen Menge allzu gering war.<sup>4)</sup> Dass hier Spuren von Formaldehyd vorlagen, hat wohl Manches für sich, besonders wenn man beachtet, dass auch die nächsten Spaltungsproducte des

<sup>1)</sup> Botan. Ztg. 1883, S. 33.

<sup>2)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 1881, S. 2144.

<sup>3)</sup> Nuovo Giorn. Bot. Ital. 1882, S. 147.

<sup>4)</sup> Bei allen grünen Pflanzen gelingt das Experiment keinswegs. Siehe auch Ber. chem. Ges. 14, 2508.

Formaldehyds, nämlich Methylalkohol<sup>1)</sup> und Ameisensäure<sup>2)</sup>, weit verbreitet im Pflanzenreich gefunden wurden.

Bei der Wichtigkeit des Problems hat vor Kurzem die Königl. Proussische Akademie der Wissenschaften die Preisaufgabe gestellt: „Durch geeignete experimentelle Untersuchungen über den Assimilationsvorgang der Pflanzen im Lichte und durch directen histologischen Nachweis in den Pflanzengeweben das primäre Assimilationsproduct des Kohlenstoffs in den Pflanzen aufzusuchen, dasselbe von seinen nächsten Umbildungsproducten im Stoffwechsel der Zelle zu unterscheiden und seine chemische Natur nachzuweisen etc.“ — Ich vermute, dass dieser Theil der Preisaufgabe wohl schwerlich gelöst werden dürfte und zwar deshalb, weil der Formaldehyd — denn es kann sich ja logischerweise kaum um einen andern Körper handeln — in grösseren Mengen schädlich auf das Protoplasma wirkt, also eine den histologischen Nachweis ermöglichende Menge kaum sich anhäufen wird. Ich bin der Meinung, dass jedes einzelne Molekül Formaldehyd sofort an eine Aldehydgruppe festgelegt wird, und wenn sechs aneinander gereiht sind, das Molekül Dextrose von der Bildungsstelle abgestossen und bei sonst günstigen Umständen sofort zur Stärkemehlbildung verwendet wird.<sup>3)</sup>

Das Wesentlichste am Chlorophyllapparat ist bekanntlich ein ganz besonders construirtes Protoplasma, welches nach Pringsheim aus einem netzförmigen Gerüst besteht, dessen Hohlräume von Oel erfüllt sind, worin Chlorophyll gelöst ist. Ist dieses Protoplasma abgestorben, so nützt alles Chlorophyll nichts mehr — es findet keine Reduction der Kohlensäure mehr statt.<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Maquenne, *Compt. rend.* 101, 1067.

<sup>2)</sup> Bergmann, *Bot. Ztg.* 1892, 760.

<sup>3)</sup> Es giebt manche Pflanzen, welche gewöhnlich kein Stärkemehl in ihren grünen Blättern erzeugen, sondern die Dextrose anderweitig (Bildung von Fett, Eiweiss etc.) verwenden, (*Allium, Orchis, Lactuca*).

<sup>4)</sup> In neuerer Zeit (*Compt. rend.* 101, 1293) hat Regnard behauptet, eine ätherische Lösung von Chlorophyll zersetze Kohlensäure, doch hat er weder den Sauerstoff als Gas erhalten noch Bildung organischer Materie constatirt.



Die Frage, ob Formaldehyd das erste Produkt der Assimilation, das Zwischenglied zwischen Kohlensäure und Dextrose ist, lässt sich vielleicht eher auf die oben bereits angedeutete indirecte Weise entscheiden, nämlich dadurch, dass man Formaldehyd der Zelle von aussen zuführt und zusieht, ob sie daraus Stärkemehl herstellen kann. Ein grosses Hinderniss für diese Versuche ist jedoch der Umstand, dass der Formaldehyd nur äusserst verdünnt angewendet werden darf, um den schädlichen Einfluss auf Zellkern und Plasmaschlauch zu vermeiden. Mehrere Versuche mit Algen (*Spirogyra*) ergaben, dass Concentrationen, welche ein Zehntel pro Mille überschreiten, vermiciden werden müssen.<sup>1)</sup> Ich beabsichtige, im Sommer Versuche in der angedeuteten Richtung auszuführen.

Die physiologische Rolle des Formaldehyds dürfte indessen nicht nur bei der Bildung der Kohlehydrate, sondern auch bei derjenigen der Eiweisskörper in Betracht kommen. Sehr lehrreich sind in dieser Beziehung besonders die Versuche Nägeli's über die Ernährung der niederen Pilze.<sup>2)</sup>

Wenn wir sehen, dass diese bei essigsauerm Ammoniak als Nahrung ihre Cellulose, Fett und Eiweiss bilden, so kann wohl als das Wahrscheinlichste gefolgert werden, dass durch Oxydation zunächst Formaldehyd gebildet wird, der dann zu den Synthesen dient; denn die Essigsäure als ganzer Complex kann wohl kaum in Betracht kommen. Dieses eine Beispiel zeigt schon, dass in diesem Falle die Sauerstoffaufnahme resp. Athmung nicht nur die Rolle der Kraftgewinnung durch Verbrennung hat, sondern auch, dass sie ein wichtiges Agens für die Ermöglichung der synthetischen Proccesse bildet. Ja es lässt sich als ein Grundsatz hinstellen,

<sup>1)</sup> Es kann aber sicherlich Organismen geben, welche eine bedeutendere Concentration vertragen; denn es herrschen in Bezug auf Resistenzfähigkeiten die erstaunlichsten Verschiedenheiten sowohl bei pflanzlichen, wie bei thierischen Organismen. Ich fand z. B. dass Asseln, Würmer (*Planarien*) und Mollusken (*Planorbis*) in einer Formaldehydlösung von 0,5 pro mille nach 1—2 Stunden starben, gewisse *Insectenlarven* jedoch tagelang darin fortleben.

<sup>2)</sup> Sitzungsber. d. Bayr. Akad. d. Wiss. 1880.

dass die Bedeutung der Athmung für die Eiweissbildung bei den chlorophyllosen Pflanzenzellen um so grösser ist, je weiter der chemische Charakter des Nährmaterials von dem der Eiweissstoffe sich entfernt. Man kann ausser dem erwähnten Beispiel noch viele andere anführen, welche zeigen, dass gewisse Atomgruppen (besonders Carboxylgruppen) als Kohlensäure und Wasser aus dem Nährmaterial ausgestossen werden müssen, damit zur Eiweissbildung verwendbare (der Condensation fähige) Gruppen übrig bleiben. Die Eiweissbildung ist ja die Hauptfunction bei der Ernährung; sehr wahr sagt Nencki<sup>1)</sup>: „Die wichtigste Leistung lebendiger Wesen, ja geradezu das wichtigste Kennzeichen des Lebens selbst ist die Bildung solcher labiler Eiweissmoleküle.“

Betrachten wir die verschiedenen Stoffe<sup>2)</sup>, von denen niedere Pilze leben, in denen sie wachsen und sich vermehren können, so ergibt sich aus den Versuchen Nägeli's, dass die Verwendbarkeit der Fettsäuren bei steigendem Kohlenstoffgehalt geringer wird, dass ferner hydroxylierte Säuren besser ernähren, als nicht hydroxylierte, dass mehrwerthige Alkohole besser sind als einwerthige. Wo die Oxydation leichter eingreift, da ist bessere Ernährung. Wenn wir ferner sehen, dass ein und derselbe Pilz mit den verschiedensten Nährmaterial zu wirthschaften vermag, also ein und denselben Eiweissstoff, z. B. aus weinsaurem Ammoniak oder Glycerin mit Harnstoff oder Glycose mit salpetersaurem Kali oder Glycocoll allein bilden kann, so ist doch wieder die Annahme die plausibelste, dass aus dem so verschiedenen Materiale zuerst ein und dieselbe, der Condensation fähige Gruppe abgespalten oder durch Oxydation gebildet wird und die einfachste Gruppe ist in allen diesen Fällen wieder der Formaldehyd. Die Annahme, dass der Eiweissbildung kein Condensationsvorgang zu Grunde liege, würde uns zu den

<sup>1)</sup> Pflüg. Arch. 31, 336.

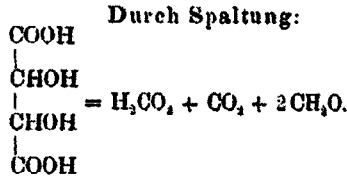
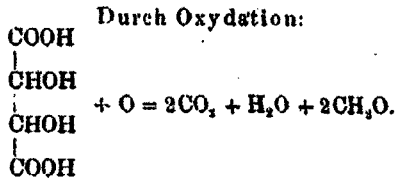
<sup>2)</sup> Nägeli fand, dass weder Oxal- noch Ameisensäure zur Ernährung der niederen Pilze dienen können, offenbar, weil hieraus eine der Condensation fähige Gruppe weder abgespalten noch durch Oxydation gebildet werden kann.

complicirtesten Unwahrscheinlichkeiten führen; es müssten verschiedene complicirte Radicale gleichzeitig gebildet und an den richtigen Stellen zusammengefügt werden, wobei die Bildung jener Radicale selbst wieder räthselhaft wäre. Ich habe a. a. O. die Hypothese aufgestellt, worauf ich hier aber nicht weiter eingehen will, dass sich aus Formaldehyd und Ammoniak zuerst der noch unbekannt Aldehyd der Asparaginsäure bilde, der bei Condensation unter reducirenden Einflüssen zum Eiweiss führe.

Werfen wir noch einen Blick speciell auf die Ernährung der Spaltpilze, so finden wir, dass diese von gewissen Substanzen auch bei Ausschluss der Luft — resp. der Athmung — leben, also ihr Eiweiss bilden können. Wir sehen in diesem Fall, dass dieses Körper sind, welche der Gährung unterliegen können, dass der Gährvorgang eintritt und sich die Spaltpilze auf diese Weise ihre Existenzbedingungen verschaffen können.<sup>1)</sup> Nägeli, Nencki, Pasteur haben darauf hingewiesen, dass eine innige Beziehung zwischen dem Athmungsvorgang und dem Gährvorgang besteht. In beiden Fällen wird eine bedeutende Kraft gewonnen, dort durch Verbrennung, hier durch solche Atomverschiebungen, welche positive Wärmetönung im Gefolge haben.

Ich bin der Ansicht, dass die Analogie beider Vorgänge aber noch viel weiter geht, nämlich bis zum Chemismus der Eiweissbildung. Wenn der Formaldehyd wirklich die erste der Eiweissbildung zu Grunde liegende Atomgruppierung ist, so muss derselbe aus den gährfähigen Substanzen auch ohne Sauerstoffzufuhr erzeugbar sein, und wir sehen in der That, dass diese Möglichkeit gegeben ist. Betrachten wir z. B. die durch Spaltpilze vergärbare Weinsäure, so kann der Formaldehyd nicht nur durch Oxydation, sondern auch durch Gährungsvorgänge abgespalten gedacht werden:

<sup>1)</sup> Bei Sprosshefe ist diese Fähigkeit lediglich auf Dextrose und Levulose beschränkt.



Wenn wir die Gährprodukte betrachten, so finden wir freilich nie Formaldehyd darunter, sondern Substanzen, welche bei Sauerstoffabschluss meist keine Verwendung mehr finden können, Substanzen, deren Bildung sich indess als eine weitgehende Nebenwirkung bei dem Hauptziele der Eiweissbildung auffassen lässt. Bis es der Pilzzelle gelingt, ein Molekül der Substanz so zu spalten, wie sie es zur Eiweissbildung benötigt, mögen 99 Moleküle in einer hierzu ungeeigneten Weise zerfallen, ein Process indess, der auch seinen Nutzen in der Entwicklung kinetischer Energie hat, durch den das Protoplasma immer wieder mit erneuter Kraft versehen, d. h. die Atombewegungen in den activen Eiweissmolekülen beschleunigt werden.

Auch hier müssen wir wie bei den Chlorophyll führenden Pflanzenzellen die Annahme machen, dass jedes Molekül Formaldehyd bei seiner Bildung sofort festgelegt wird und zur Verwendung kommt, weil eine Anhäufung schädlich wirken würde. Versuche haben mir ergeben, dass noch bei 0,1 pro Mille Formaldehyd in einer sonst für Spaltpilze günstigen, aus Pepton und Dikaliumphosphat bestehenden Nährlösung eine antiseptische Wirkung eintritt. Sprosspilze vertragen indessen zehnmal concentrirtere Lösung recht gut.

Was nun die Ausübung der Gährthätigkeit betrifft, so möchte ich meine eigene Ansicht dahin präcisiren, dass es am Wahrscheinlichsten ist, dass in einer gährtüchtigen Pilzzelle zwei Arten von Protoplasma existiren, die

eine Protoplasmaabtheilung besorgt die gewöhnlichen Vorgänge, wie Zellwandbildung, Wachsthum, Theilung; während die andere lediglich Gährwirkung ausübt mit dem Hauptzwecke, den Formaldehyd zur Synthese von Cellulose und Eiweiss zu liefern. Es kann sich diese Ansicht auf manche Analoga stützen, z. B. auf Analogie mit der grünen Pflanzenzelle, welche ja auch zweierlei ganz verschieden functionirende Protoplasmaapparate besitzt, das grüne Kohlensäure reducirende sogenannte Chlorophyllkorn und das farblose Protoplasma, welches in der Regel noch weiter differenzirt ist, z. B. einen Zellkern besitzt, und die gewöhnlichen Zellfunctionen besorgt. Das Gährprotoplasma spaltet den Formaldehyd aus organischer Materie ab, das Chlorophyllkorn stellt ihn aus Kohlensäure dar.

Meine Annahme von zwei verschiedenen Protoplasmaparthien in den gährtüchtigen Zellen findet in einigen Beobachtungen, welche zuerst von Nägeli, später auch von Fitz gemacht wurden, eine Stütze. Diese Forscher fanden, dass man durch Erwärmen auf eine bestimmte Temperatur den Spaltpilzen die Gährthätigkeit nehmen kann, ohne das Leben und die Fortpflanzungsfähigkeit zu vernichten. Diese Erscheinung lässt sich dadurch erklären, dass das Gährprotoplasma viel labiler organisirt ist, als das andere rein vegetative. Auch hier besteht wieder eine Analogie mit der grünen Pflanzenzelle, bei welcher das Chlorophyllkorn ebenfalls aus labiler organisirtem Protoplasma besteht, als das farblose; der Formaldehyd liefernde Apparat stirbt eher ab, als das letztere, wenn ein schädlicher Einfluss auf die Zelle wirkt. — Nach Nägeli's Gährtheorie findet der Zerfall des Gährmaterials durch Uebertragung von Schwingungszuständen aus dem lebenden Protoplasma auf jenes statt. Diese geistreiche Theorie wird für immer ihre Richtigkeit behalten; hier haben wir weiter nichts gethan, als statt eines einheitlichen Protoplasmas eine Differenzirung in zwei angenommen, weil manche Erscheinungen besser hiermit im Einklang stehen.

Pflanzenphysiologisches Institut zu München,  
im Februar 1886.

## Elektrochemische Studien;

von

Wilh. Ostwald.

Vierte Abhandlung.

### Die elektrische Leitfähigkeit der Basen.

Ueber die Affinitätsgrößen der Basen ist sehr wenig bekannt. Lange Zeit wusste man nur, das Kali, Natron, Baryt u. s. w. viel stärker sind, als Ammoniak, und dieses wieder stärker als Anilin, aber numerische Werthe für diese Unterschiede aufzustellen, war man nicht im Stande.

Diese Lücke ist neuerdings einigermaßen ausgefüllt worden. Im Anschluss an ältere Untersuchungen von Warder<sup>1)</sup> hat Reicher<sup>2)</sup> die Verseifung des Essigäthers durch verschiedene Basen untersucht und die entsprechenden Geschwindigkeitsconstanten bestimmt. Nach den von mir wiederholt dargelegten Anschauungen müssen diese Geschwindigkeitsconstanten ein Mass für die Affinitätsgrößen der Basen sein.

Der Verfasser hat seine Ergebnisse nicht in dem angedeuteten Sinne verwerthet, wohl, weil keine Möglichkeit vorlag, sie mit anderweit bestimmten Affinitätsgrößen zu vergleichen. Seitdem nun die Proportionalität zwischen chemischer Reactions- und elektrischer Leitfähigkeit festgestellt war, hatte ich ein bequemes Mittel, die Stichhaltigkeit meiner Anschauungen auch hier zu prüfen. Die bekannten Messungen von Kohlrausch<sup>3)</sup> an Kali, Natron, Lithion, Baryt und Ammoniak liessen voraussehen, dass dieselben sich bewähren würden, und ich erwähne schon hier, dass sie sich in der That bewährt haben.

Aber noch ein zweiter Grund hat mich veranlasst, Messungen der Leitfähigkeit möglichst zahlreicher Basen

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 14, 1301. (1881)

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 228, 257. (1885).

<sup>3)</sup> Wiedem. Ann. 6, 40. (1870).

vorzunehmen. In zwei vorausgegangenen Abhandlungen habe ich gezeigt, dass alle einbasischen Säuren einem allgemeinen Gesetz in Bezug auf die Aenderung ihrer molekularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung unterliegen. Am Ammoniak hat Kohlrausch gefunden, dass es ähnlich der Essigsäure einen ungemein starken Einfluss der Verdünnung erkennen lässt, und es lag nun die Frage nahe, ob die Basen einem ähnlichen allgemeinen Gesetze, wie die Säuren unterworfen sind.

Auch diese Frage hat sich in bejahendem Sinne entschieden. Wählt man die Einheit der Leitfähigkeit in passender Weise, so lässt sich die Beziehung zwischen dieser und der Verdünnung durch dieselbe Formel mit derselben Constanten, welche für die Säuren gültig war, auch für alle Basen darstellen.

Die nachstehenden Versuche sind nach denselben Methoden und mit denselben Hilfsmitteln, wie die früheren Untersuchungen ausgeführt worden, so dass in dieser Beziehung nichts hinzuzufügen ist. Nur soll über die Einheit, in welcher ich meine Ergebnisse ausdrücke, einiges bemerkt werden, um die Reduction derselben auf absolutes Mass in bequemer Weise zu ermöglichen.

Nach meiner Definition der molekularen Leitfähigkeit ist sie diejenige Elektrizitätsmenge, welche in einer Secunde zwischen zwei Elektroden von einem Centimeter Entfernung übertritt, wenn zwischen diesen die Lösung von einer Gramm-Molekel des Elektrolyts sich befindet. Enthält die Lösung die angegebene Menge, also z. B. 36,46 Grm. Chlorwasserstoff in  $n$  Lit., so hat die Flüssigkeitsmasse zwischen den Elektroden den Querschnitt von  $1000n$  Cm.<sup>2</sup> Da die Quecksilbereinheit der Leitfähigkeit einem Faden von 100 cm. Länge und 0,01 Cm.<sup>2</sup> Querschnitt zukommt so ist nach meiner Definition die molekulare Leitfähigkeit  $\mu$  in Quecksilbereinheiten  $100 \times 100 \times 1000n = 10^7 n$  mal so gross, als die spezifische Leitfähigkeit  $k$  der Physiker,  $\mu = 10^7 k. n$ .

So hat z. B. Kohlrausch bei 18° für halbnormale Salzsäure ( $n=2$ ) die spezifische Leitfähigkeit  $k=1508 \times 10^{-3}$  gefunden. Die molekulare Leitfähigkeit beträgt daher nach

### 354 Ostwald: Die elektrische Leitfähigkeit der Basen.

meiner Definition 301,6. Wie man sieht, gelangt man durch die angewandte Betrachtungsweise in bequeme Dimensionen.

Will man die erhaltenen Zahlen auf absolutes Mass reduciren, so hat man sie nur mit dem Verhältniss Siemens: Ohm = 1,060 zu multipliciren. Man erhält dadurch die Beziehung, dass zwischen Elektroden von 1 Cm. Entfernung durch 36,46 Grm. Chlorwasserstoff in halbnormaler Lösung vermöge der elektromotorischen Kraft von 1 Volt 309,6 Elektrizitätseinheiten (Coulombs) in der Secunde befördert werden, oder eine Stromstärke von 309,6 Ampère erzeugt wird.

Nun hatte ich in meinen früheren Arbeiten die Einheit so gewählt, dass das Maximum der Leitfähigkeit einbasischer Säuren auf 90 fiel. Halbnormale Salpetersäure hat bei 25° in dieser Einheit die molekulare Leitfähigkeit 77,9, während sie nach Kohlrausch in Quecksilbereinheiten 330,1 besitzt. Meine Zahlen müssen somit mit 4,238 multiplicirt werden, wenn sie auf Quecksilbereinheiten bezogen werden sollen.

Ich habe, um diesen Reductionsfactor genau zu bestimmen, das von Kohlrausch besonders ausführlich<sup>1)</sup> untersuchte Chlorkalium auch in meinen Apparaten bei 18° (Kohlrausch's Temperatur) gemessen. Nachstehend folgen die Ergebnisse.

	Ostwald	Kohlrausch	Verhältniss
KCl = 1 L	21,60	91,84	4,252
2 "	22,60	95,84	4,236
10 "	24,73	104,7	4,229
20 "	25,43	108,3	4,259
100 "	26,91	114,7	4,263
			Mittel 4,248

Um also meine früheren Messungen auf Quecksilbereinheiten zu reduciren, hat man die Zahlen mit 4,248 zu multipliciren.

Die nachfolgenden Messungen gebe ich in Quecksilbereinheiten, da die bisher benutzte Einheit, welche im Hinblick auf den früher mitgetheilten Ausdruck für die Beziehung zwischen Verdünnung und Leitfähigkeit der Säuren gewählt war, bei den Basen keine Bedeutung mehr hat. Ich folge

<sup>1)</sup> Wiedem. Ann. 26, 186. (1895.)



darin einer Anregung, für welche ich Hrn. F. Kohlrausch zu Dank verpflichtet bin.

Kali, Natron, Lithion und Baryt sind bereits von Kohlrausch gemessen worden. Ich habe, um gleichartige Zahlen zu haben, die Messungen wiederholt. Kali und Natron waren aus den Metallen dargestellt worden, indem diese in einer Silberschale neben ein Gefäß mit Wasser unter eine Glocke gesetzt wurden; über Nacht waren unter starker Vermehrung des Umfanges die Hydroxyde entstanden. Lithion war aus dem Sulfat mit Baryt erhalten.

Tab. 1. Kali, KOH.

$p$	$v$	$k_1$	$k_2$	$k$ (Mittel)
1	2	206,4	206,4	206,4
2	4	214,6	214,6	214,6
3	8	220,0	220,4	220,2
4	16	225,8	225,8	225,8
5	32	229,0	228,7	228,9
6	64	230,0	231,8	230,7
7	128	232,0	232,2	232,0
8	256	232,9	232,2	233,1
9	512	231,1	231,3	231,2
10	1024	229,1	228,5	228,8

Kali verhält sich, wie schon Kohlrausch gefunden hat, den starken Säuren durchaus ähnlich. Es zeigt nur ein geringes Ansteigen der molekularen Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung, und erreicht zwischen 256 und 512 ein Maximum; die Abnahme darüber hinaus muss Unreinheiten des destillirten Wassers zugeschrieben werden, auch mag der Kohlensäuregehalt der Luft, gegen welche die Lösungen während des Versuches nicht vollständig geschützt waren, einen Theil der Schuld tragen.

Ganz ähnlich verhält sich Natron.

Tab. 2. Natron, NaOH.

$p$	$v$	$k_1$	$k_2$	$k$ (Mittel)
1	2	181,6	181,6	181,6
2	4	190,8	190,2	191,0
3	8	199,5	199,0	199,3
4	16	205,2	204,8	205,0
5	32	211,5	209,9	210,7
6	64	212,6	212,0	212,4
7	128	215,3	215,1	215,2
8	256	216,5	216,9	216,7
9	512	215,2	215,0	215,1
10	1024	212,0	211,2	211,6

Während ich es bei den starken Säuren zweifelhaft lassen musste, ob der Endwerth der Leitfähigkeit bei unbegrenzter Verdünnung von der Natur der Säure abhängig ist oder nicht, stellt sich beim Vergleich von Kali und Natron unzweifelhaft heraus, dass für die Basen von einer Gleichheit des Endwerthes nicht die Rede sein kann. Die gemessenen Lösungen waren so rein, als sie sich überhaupt beschaffen lassen, und ich habe die Darstellung und Untersuchung derselben zu verschiedenen Malen mit stets gleichem Erfolge vorgenommen. Es muss somit für die Basen jedenfalls der Satz von Kohlrausch als gültig anerkannt werden, dass die fraglichen Grenzwerte zwar von gleicher Ordnung, aber keineswegs vollkommen gleich sind.

Noch etwas kleinere Zahlen mit vollständig ähnlichem Verlauf zeigt das Lithion.

Tab. 3. Lithion, LiOH.

$p$	$v$	$k_1$	$k_2$	$k$ (Mittel)
2	4	179,5	178,0	179,2
3	8	186,2	186,8	186,5
4	16	193,8	193,8	193,8
5	32	198,9	200,2	199,6
6	64	202,2	202,2	202,2
7	128	206,9	204,5	205,9
8	256	207,2	206,3	206,8
9	512	207,8	204,8	206,3
10	1024	206,6	202,2	204,4

Das Thalliumhydroxyd endlich nähert sich dem Kali.

Tab. 4. Thalliumhydroxyd, TlOH

$p$	$v$	$k_1$	$k_2$	$k$ (Mittel)
2	4	171,1	170,7	170,9
3	8	187,5	188,4	188,0
4	16	203,5	203,5	203,5
5	32	215,9	215,0	215,5
6	64	223,0	222,4	223,2
7	128	230,1	227,8	229,0
8	256	233,5	231,4	232,7
9	512	234,3	231,4	232,9
10	1024	231,0	228,7	229,9

In den concentrirteren Lösungen zeigt sich ein schnelleres Anwachsen, als gewöhnlich, wie das häufig bei Ver-

bindungen mit grossem Molekulargewicht stattfindet. Der Endwerth ist vermuthlich etwas höher, als beim Kali; für die vier Hydroxyde der einwerthigen Metalle gilt alsdann die Regel, dass der Grenzwert gleichzeitig mit dem Atomgewicht zu- und abnimmt.

Die Hydroxyde der zweiwerthigen Erdalkalimetalle stehen zu denen der Alkalimetalle in dem Verhältniss, dass ihre Leitfähigkeit, bezogen auf das Aequivalent, der der Alkalien sehr nahe kommt. Beim Vergleich molekularer Mengen leiten somit die Erdkalien ungefähr doppelt so gut, wie die Alkalien.

Tab. 5. Kalk,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

$p$	$v$	$k_1$	$k_2$	$k$	Aeq.
6	64	331,0	331,0	331,0	190,5
7	128	400,0	400,8	400,4	200,2
8	256	418,0	418,9	418,5	209,3
9	512	425,3	427,8	426,8	213,4
10	1024	430,0	431,6	430,8	215,4
11	2048	426,4	426,4	426,4	213,2

Die Zahlen der Tabelle sind auf molekulare Mengen bezogen, die halben Werthe für äquivalente Mengen sind daneben verzeichnet.

Tab. 6. Strontian,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ .

$p$	$v$	$k_1$	$k_2$	$k$	Aeq.
5	32	308,1	350,1	330,1	190,1
6	64	394,2	391,8	392,0	196,5
7	128	406,1	409,9	405,0	202,5
8	256	418,0	417,1	418,0	209,0
9	512	422,3	424,0	423,4	211,7
10	1024	424,5	424,0	424,3	212,2
11	2048	417,7	419,1	418,4	209,2

Tab. 7. Baryt,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

$p$	$v$	$k_1$	$k_2$	$k$	Aeq.
3	8	348,0	349,4	348,7	174,4
4	16	367,8	367,8	367,8	183,9
5	32	382,9	386,3	384,6	192,3
6	64	400,3	403,7	402,0	201,0
7	128	417,5	428,5	420,5	210,3
8	256	428,8	434,8	431,3	215,9
9	512	436,3	438,5	437,4	218,7
10	1024	439,0	440,2	439,6	219,6
11	2048	436,3	437,3	436,3	219,4

Wie man sieht, herrscht unter den löslichen mineralischen Basen eine noch grössere Gleichförmigkeit des molekularen Leitvermögens, als unter den entsprechenden Säuren. Alle untersuchten Stoffe befinden sich in der Nähe des Grenzwertes und erleiden daher durch die Vermehrung des Lösungswassers nur geringe Beeinflussung. Die Grenzwerte selbst sind aber nicht constant, sondern veränderlich in demselben Sinne, wie das Molekulargewicht der Basen.

Viel mannigfaltiger zeigen sich die Erscheinungen beim Ammoniak und dessen Substitutionsprodukten. Ich lasse zunächst die Zahlen für Ammoniak folgen.

Tab. 8. Ammoniak,  $\text{NH}_3$ .

$p$	$v$	$k_1$	$k_2$	$k$ (Mittel)
1	2	1,457	1,459	1,458
2	4	2,092	2,110	2,096
3	8	3,001	3,018	3,010
4	16	4,230	4,315	4,273
5	32	6,110	6,150	6,130
6	64	8,694	8,730	8,712
7	128	12,41	12,48	12,45
8	256	17,77	17,90	17,84
9	512	25,71	25,82	25,77
10	1024	37,00	37,06	37,03

Um zu prüfen, ob dem für Säuren gültigen Verdünnungsgesetz<sup>1)</sup>:

$$\log \tan m = 0,1360 (p - p_0),$$

auch die Basen unterworfen sind, hat man zunächst den Zahlenwerth des Maximums festzustellen. Da die entsprechenden Salze des Kalis und des Ammoniaks sehr übereinstimmende Leitfähigkeit besitzen, so wird es gestattet sein, den Grenzwert für die Leitfähigkeit des freien Ammoniaks gleich dem des freien Kalis, also auf etwa 235, anzusetzen. Multiplicirt man die oben erhaltenen Zahlen mit  $\frac{90}{235}$ , und bestimmt die Werthe der  $\log \tan$ , so findet man folgende Ergebnisse.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 31, 453 (1895.)

Tab. 8a. Ammoniak, NH<sub>3</sub>.

		$k$	$m$	log. tang. $m$	Diff.
1	2	1,458	0,559	7,9898	0,1562
2	4	2,096	0,801	8,1455	0,1571
3	8	3,010	1,150	8,3028	0,1594
4	16	4,273	1,637	8,4560	0,1557
5	32	6,130	2,342	8,6117	0,1536
6	64	8,712	3,392	8,7658	0,1547
7	128	12,45	4,755	8,9200	0,1564
8	256	17,84	6,800	9,0764	0,1637
9	512	25,77	9,862	9,2401	0,1631
10	1024	37,08	14,20	9,4032	

In der Tabelle bedeutet  $k$  das auf Quecksilber bezogene molekulare Leitvermögen,  $m$  dasselbe bezogen auf den Grenzwert  $= 90$ . Betrachtet man diese Zahlen als Winkel, und sucht die log. tang. derselben, so erhält man die Zahlen der vorletzten Reihe, deren Unterschiede unter Diff. verzeichnet sind.

Die Differenzen der Logarithmen zeigen, wie man sieht, eine bemerkenswerthe Gleichheit; erst bei den letzten Werthen, wo die Verunreinigungen einen Einfluss auszuüben beginnen, steigern sich die Zahlen etwas. Der Werth kommt mit dem für schwache Säuren, wie Butter- und Essigsäure gefundenen überein, woraus hervorgeht, dass das Ammoniak sich bei der Verdünnung genau ebenso verhält, wie die einbasischen Säuren. Die Formel

$\text{tang } m = \left(\frac{v}{v_0}\right)^{0,4134}$ , wo  $m$  das auf das Maximum bezogene molekulare Leitvermögen,  $v$  die veränderliche Verdünnung (in Litern auf eine Gramm-Molekel),  $v_0$  diejenige Verdünnung bedeutet, bei welcher das molekulare Leitvermögen die Hälfte des Maximalwerthes besitzt, gilt für Ammoniak, und, wie gleich hinzugefügt werden soll, für die anderen Basen in demselben Masse, wie für die Säuren.

In den nachfolgenden Tabellen sind meine Messungen an substituirten Ammoniakderivaten mitgetheilt. Dieselben enthalten nach einander die Verdünnung  $v$ , die unabhängig gemessenen Werthe des molekularen Leitvermögens  $k_1$  und  $k_2$ , bezogen auf Quecksilber, sowie den Mittelwerth  $k$ . ferner

### 360 Ostwald: Die elektrische Leitfähigkeit der Basen.

dieselben Werthe  $m$ , bezogen auf den Grenzwert  $= 90$ , wobei unter Vorbehalt genauerer Bestimmung dieser vorläufig zu 235 Quecksilbereinheiten angenommen ist, endlich die  $\log. \text{tang.}$  und ihre Differenzen.

Tab. 9. Methylamin  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ .

$v$	$k_1$	$k_2$	$k$	$m$	$\log. \text{tang.}$	Diff.
2	6,424	6,402	6,413	2,459	8,8329	0,1700
4	9,308	9,508	9,508	3,642	8,8088	0,1587
8	13,58	13,55	13,54	5,182	8,9575	0,1518
16	19,18	19,19	19,19	7,320	9,1088	0,1424
32	26,42	26,44	26,43	10,11	9,2512	0,1414
64	36,28	36,28	36,28	13,88	9,3929	0,1361
128	48,92	49,04	48,98	18,76	9,5310	0,1333
256	64,28	64,62	64,80	24,85	9,6657	0,1332
512	84,56	84,56	84,72	32,48	9,8039	0,1178
1024	107,2	108,7	108,0	46,40	0,0212	

Die basischen Eigenschaften des Ammoniaks finden sich durch den Eintritt des Methyls erheblich verstärkt, in den concentrirteren Lösungen auf das fünffache. Die Beziehung entspricht ganz der Verminderung der sauren Eigenschaften, welche die Ameisensäure bei dem Uebergange in Essigsäure durch die Aufnahme des Methyls erfährt. Im übrigen zeigen sich die Unterschiede der  $\log. \text{tang.}$  weniger constant, als bei dem Ammoniak, und auch etwas kleiner. Ob dieser Umstand von einer etwaigen Verunreinigung mit Ammoniak herrührt — das Präparat war in concentrirter wässriger Lösung von Kahlbaum bezogen und wurde nach einmaligem Umdestilliren verwendet — habe ich noch nicht feststellen können.

Tab. 10. Aethylamin,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ .

2	6,086	6,058	6,062	2,324	8,6088	0,1446
4	9,200	9,282	9,271	3,552	8,7929	0,1645
8	13,50	13,54	13,52	5,160	8,9574	0,1547
16	19,29	19,25	19,27	7,376	9,1121	0,1460
32	26,93	26,76	26,81	10,27	9,2581	0,1485
64	36,94	36,94	36,94	14,15	9,4016	0,1413
128	50,32	50,10	50,21	19,24	9,5429	0,1383
256	67,00	66,82	66,91	25,64	9,6812	0,1484
512	88,40	87,68	88,04	33,78	9,8246	0,1437
1024	112,1	111,9	112,0	42,91	3,5623	

Es zeigt sich die schon früher bei einigen Säuren beobachtete Erscheinung, dass in concentrirteren Lösungen die Differenzen grösser sind, als gewöhnlich; von  $v = 16$  oder 32 Lit. ab werden sie constant. Diese Störung macht sich um so mehr geltend, je höher das Molekulargewicht des untersuchten Stoffes ansteigt.

Im Vergleich zum Methylamin ist das Aethylamin noch etwas stärker basisch, ebenso wie die Propionsäure schwächer als Essigsäure ist. Der Unterschied ist in beiden Fällen nicht sehr gross. Die Gleichheit des Verdünnungsgesetzes bei beiden Aminbasen zeigt sich sehr deutlich an den beiden Reihen, da die molekulare Leitfähigkeit, abgesehen von den drei ersten Zahlen, durch alle Verdünnungen sehr nahe gleich ist. Das Präparat stammte von Kahlbaum.

Die Monamine der höheren Alkoholradikale habe ich bis zum Amylamin hinauf untersucht; sämtliche Stoffe sind aus der Fabrik von Kahlbaum bezogen.

Tab. 11. Propylamin,  $C_3H_7NH_2$ .

$v$	$k_1$	$k_2$	$k$	$m$	log. tang.	Diff.
4	8,110	8,088	8,099	8,103	8,7842	
8	11,91	11,89	11,90	4,560	8,9018	0,1676
16	16,98	16,91	16,95	6,486	9,0557	0,1589
32	23,72	23,68	23,68	9,060	9,2027	0,1470
64	32,67	32,61	32,64	12,50	9,3458	0,1481
128	44,43	44,23	44,33	16,97	9,4846	0,1887
256	59,30	59,02	59,16	22,67	9,6209	0,1364
512	77,22	77,20	77,21	29,60	9,7544	0,1395
1024	97,58	97,52	97,70	37,42	9,8887	0,1298

Tab. 12. Isobutylamin,  $C_4H_9NH_2$ .

$v$	$k_1$	$k_2$	$k$	$m$	log. tang.	Diff.
4	6,476	6,422	6,449	2,478	8,6853	
8	9,630	9,602	9,646	3,695	8,8101	0,1748
16	13,91	13,77	13,84	5,800	8,9674	0,1578
32	19,50	19,40	19,45	7,444	9,1161	0,1487
64	26,98	26,82	26,90	10,80	9,2594	0,1488
128	36,70	36,57	36,64	14,04	9,3881	0,1887
256	49,89	49,00	49,20	18,85	9,5338	0,1852
512	64,78	64,22	64,50	24,74	9,6685	0,1802
1024	82,60	81,92	82,26	31,52	9,7877	0,1242

Tab. 13. Amylamin,  $C_5H_{11}NH_2$ .

$v$	$k_1$	$k_2$	$k$	$m$	log. tang.	Diff.
4	7,874	7,874	7,874	3,018	3,7320	
8	11,91	11,98	11,92	4,572	3,9029	0,1809
16	17,20	17,23	17,22	6,596	9,0631	0,1602
32	24,65	24,25	24,15	9,248	9,2117	0,1486
64	33,07	33,40	33,24	12,72	9,3536	0,1419
128	44,56	45,32	44,44	17,02	9,4859	0,1333
256	59,56	60,22	59,89	22,95	9,6268	0,1409
312	76,60	78,20	77,40	29,66	9,7555	0,1287
1024	96,40	98,66	97,53	37,84	9,8925	0,1270

Wie man sieht, stimmen Propylamin und Amylamin sehr nahe überein, während Isobutylamin etwas schwächer ist. Ich kann nicht entscheiden, ob der Unterschied ein wesentlicher ist, oder von irgend einer kleinen Verunreinigung herrührt. Alle drei sind etwas schwächer als Aethylamin. Die Verhältnisse erinnern sehr an die der Fettsäuren.<sup>1)</sup>

Da die Monocarbonsäuren mit ungesättigtem Radikal beträchtlich stärker sind, als die entsprechenden gesättigten Säuren, so sind für die basischen Verbindungen der ungesättigten Radikale kleinere Werthe der Leitfähigkeit zu erwarten. Ich habe nur einen hierhergehörigen Stoff untersuchen können, das Allylamin, welches sich der Voraussicht entsprechend verhält, indem es nur wenig stärker ist, als Ammoniak.

Tab. 14. Allylamin,  $C_3H_5NH_2$ .

4	2,949	2,939	2,944	1,123	3,2942	
8	4,318	4,303	4,311	1,652	3,4600	0,1658
16	6,198	6,176	6,186	2,372	3,6172	0,1572
32	8,820	8,754	8,787	3,369	3,7699	0,1527
64	12,40	12,26	12,33	4,725	3,9173	0,1474
128	17,35	17,18	17,27	6,610	9,0640	0,1467
256	24,03	23,95	23,99	9,180	9,2085	0,1445
512	33,02	32,92	32,97	12,64	9,3508	0,1423
1024	44,30	44,70	44,80	17,16	9,4897	0,1389

Allylamin hat nahe dieselbe Leitfähigkeit, wie doppelt so verdünntes Ammoniak. Es ist daraus zu schliessen, dass das Radikal  $C_3H_5$  nahezu neutral ist, während die Radikale  $C_nH_{2n+1}$  unzweifelhaft basischen Charakter haben.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [3] 32, 317. (1835).



Von zweifach substituirten Ammoniakderivaten habe ich Dimethylamin und Diäthylamin untersucht.

 Tab. 15. Dimethylamin,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ .

$\nu$	$k_1$	$k_2$	$k$	$m$	log. tang.	Diff.
2	6,890	6,874	6,882	2,689	8,6688	0,1868
4	10,61	10,57	10,59	4,056	8,8506	0,1848
8	15,46	15,40	15,43	5,908	9,0149	0,1528
16	21,90	21,80	21,85	8,360	9,1672	0,1474
32	30,44	30,48	30,44	11,66	9,3146	0,1406
64	41,55	41,55	41,55	15,92	9,4552	0,1386
128	56,06	55,82	55,94	21,43	9,5988	0,1381
256	74,24	78,62	78,98	28,24	9,7319	0,1405
512	96,80	95,18	95,74	36,70	9,8724	0,1463
1024	120,5	120,9	120,7	46,28	0,0167	

Dimethylamin zeigt sich stärker, als Methylamin, aber nur in sehr geringem Grade. Der Eintritt des zweiten Methyls wirkt daher bei weitem nicht so, wie der des ersten.

 Tab. 16. Diäthylamin,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ .

4	12,29	12,29	12,29	4,710	8,9159	0,1707
8	18,18	18,18	18,18	6,960	9,0866	0,1687
16	26,10	26,00	26,05	9,978	9,2458	0,1468
32	36,22	36,06	36,14	13,84	9,3916	0,1487
64	49,51	49,32	49,42	18,98	9,5268	0,1879
128	66,00	65,59	65,79	25,23	9,6782	0,1878
256	86,10	85,72	85,91	32,82	9,8095	0,1876
512	108,6	108,2	108,4	41,52	9,9471	0,1930
1024	180,6	180,0	180,8	49,93	0,0751	

Das benutzte Diäthylamin war nach Angabe der Fabrik aus Nitrosodiäthylin bereitet. Um zu zeigen, innerhalb welcher Grenzen sich die Messungen an derartigen, schwierig ganz rein darzustellenden Stoffen bewegen, gebe ich nachstehend die Zahlen, die ich mit gewöhnlichem Diäthylamin aus derselben Quelle erhalten habe, welches vermuthlich aus Bromäthyl und Ammoniak gewonnen war.

Tab. 16a. Diäthylamin, weniger rein.

2	7,272	7,320	7,296
4	11,81	11,90	11,86
8	17,74	17,81	17,78
16	25,48	25,52	25,50
32	35,50	35,57	35,54
64	48,52	48,52	48,52
128	64,90	64,70	64,80
256	85,70	85,42	85,56
512	110,0	108,9	109,5
1024	184,8	185,8	185,1

Die Zahlen weichen um etwa zwei Procent von den vorigen ab; die Uebereinstimmung ist daher noch ziemlich gut zu nennen.

Diäthylamin ist nach beiden Proben etwas stärker, als Dimethylamin, und zwar ist der Unterschied grösser, als er bei den Monaminen gefunden wurde.

Ein unerwartetes Verhalten zeigen die dreifach substituirten Ammoniake, indem statt der erwarteten weiteren Steigerung der basischen Eigenschaften im Gegensatz dazu eine Verringerung derselben gefunden wurde, die beim Triäthylamin nicht gross, beim Trimethylamin dagegen beträchtlich ist.

Tab. 17. Trimethylamin,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ .

$v$	$k_1$	$k_2$	$k$	$m$	log. tang.	Diff.
2	2,628	2,628	2,628	1,006	8,2443	
4	4,194	4,176	4,185	1,603	8,4466	0,2024
8	6,196	6,220	6,208	2,379	8,6185	0,1716
16	8,880	8,882	8,881	3,408	8,7749	0,1564
32	12,47	12,47	12,47	4,779	8,9222	0,1473
64	17,30	17,22	17,26	6,608	9,0689	0,1417
128	23,72	23,60	23,71	9,060	9,2086	0,1397
256	32,31	32,08	32,20	12,34	9,3400	0,1364
512	42,79	42,80	42,80	16,40	9,4688	0,1288
1024	56,56	57,06	56,81	21,78	9,6016	0,1228

Tab. 18. Triäthylamin,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ .

2	4,752	4,765	4,759	1,828	8,5028	
4	8,240	8,240	8,240	3,159	8,7419	0,2391
8	12,49	12,67	12,58	4,820	8,9260	0,1841
16	18,32	18,60	18,46	7,068	9,0934	0,1664
32	25,88	26,30	26,09	10,000	9,2463	0,1529
64	36,12	36,73	36,45	13,97	9,3958	0,1495
128	49,50	49,90	49,70	19,04	9,5380	0,1422
256	66,32	66,32	66,37	25,50	9,6785	0,1405
712	87,10	88,02	87,56	33,56	9,8218	0,1433
1024	111,1	112,0	111,6	42,75	9,9559	0,1441

Wie schon früher bemerkt wurde, sind bei den Basen von höherem Molekulargewicht die Differenzen für concentrirtere Lösungen sehr gross, und nehmen erst von 16 Lit. ab ihre normalen Werthe an.

Zu einer von den flüchtigen Aminen ganz verschiedenen

Gruppe gehören die nichtflüchtigen Ammoniumhydroxyde. Schon das chemische Verhalten dieser Basen hat dazu geführt, sie mit dem Kali und Natron zu vergleichen; die Messung der elektrischen Leitfähigkeit beweist, dass dieser Vergleich in Bezug auf die Affinitätsgrösse vollkommen zutreffend ist.

Tab. 19. Teträthylammoniumhydroxyd,  $(C_2H_5)_4NOH$ .

4	162,5	161,8	162,2
8	170,5	170,5	170,5
16	176,3	176,0	176,2
32	179,6	179,6	179,6
64	188,0	184,6	183,8
128	185,5	187,2	186,4
256	186,8	188,0	187,2
512	186,8	186,6	186,5
1024	181,7	183,5	182,0

Die Zahlen entsprechen in ihrem Gange ganz denen für die Alkalien, doch hat das Maximum einen niedrigeren Werth.

Es war mir von Interesse, zu untersuchen, ob das negative Phenyl die Affinitätsgrösse der Ammoniumhydroxyde beeinflusst. Durch Erwärmen von Diäthylanilin mit Jodäthyl und Behandeln des krystallisirten Produkts mit Silberoxyd erhielt ich Phenyltriäthylammoniumhydroxyd, welches folgende Werthe gab.

Tab. 20. Phenyltriäthylammoniumhydroxyd,  $C_6H_5(C_2H_5)_3NOH$ .

8	174,0	175,4	175,0
16	179,6	180,0	179,8
32	188,0	184,0	188,5
64	185,5	186,3	185,9
128	188,1	187,5	187,3
256	188,5	188,2	188,4
512	187,7	187,5	187,6
1024	185,5	185,2	185,4

Wie man sieht, hat der Ersatz eines Aethyls durch Phenyl so gut wie keinen Einfluss ausgeübt. Das Maximum scheint etwas höher zu liegen, doch überschreitet der Unterschied kaum die Versuchsfehler.

### 366 Ostwald: Die elektrische Leitfähigkeit der Basen.

Von nicht geringem Interesse war mir die Frage, wie die Sulfinhydroxyde sich verhalten würden. Zwar zeigen sie die chemischen Eigenschaften starker Basen, doch glaubte ich, dass die Gegenwart des „negativen“ Schwefelatoms den basischen Charakter etwas herabdrücken müsse. Messungen am Trisulfinhydroxyd, auf bekannte Art aus Schwefeläthyl mit Jodäthyl und Silberoxyd dargestellt, belehrten mich, dass das nicht der Fall ist. Die Basis verhält sich wie Natron.

Tab. 21. Triäthylsulfinhydroxyd,  $(C_2H_5)_3SOH$ .

8	198,1	199,5	198,3
16	197,7	197,1	197,4
32	201,9	201,0	201,4
64	208,5	208,1	208,3
128	205,9	205,6	205,8
256	207,7	207,0	207,4
512	207,7	206,8	207,3
1024	205,1	204,0	204,6

Das Maximum liegt höher, als bei den Ammoniumbasen. Die Anwendbarkeit der allgemeinen Verdünnungsformel lässt sich bei diesen Stoffen, die dem Grenzwerthe so nahe sind, ebensowenig prüfen, wie bei den entsprechenden starken Säuren, weil eine kleine Aenderung der gemessenen Zahlen sehr grosse Aenderungen des Functionswertes mit sich bringt.

Wie aus den vorstehend mitgetheilten Zahlen hervorgeht, theilen sich die untersuchten Basen in zwei Gruppen: einerseits die schwachen Ammoniakbasen, andererseits die starken Hydroxyde; Uebergangsglieder zwischen beiden haben sich nicht gezeigt. Wenn nicht das früher untersuchte Verhalten der Säuren, bei welchen eine viel grössere Mannigfaltigkeit vorhanden ist, Anhaltspunkte für die Auffassung der Basen gewährt hätte, so wäre es schwerlich möglich gewesen, beide Gruppen als die weitentfernten Endglieder einer von demselben Gesetz beherrschten zusammengehörigen Reihe zu erkennen.

Einigermassen einen Uebergang vermittelnd, aber doch den Hydroxyden viel näher, als den substituirten Ammoniaken, steht das Guanidin. Man ertheilt gewöhnlich der Base die

Formel  $\text{CNH} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ , indessen steht damit in striktem Widerspruch, dass das Guanidin ausgesprochen einstäurig ist. Beim Harnstoff, bei welchem der gleiche Widerspruch vorliegt, hat man sich damit geholfen, dass man annahm, die schwach basische Natur desselben verhindere die Aufnahme des zweiten Säureäquivalente. Den alsbald mitzutheilenden Messungen gegenüber lässt sich diese Erklärung für das Guanidin nicht aufrecht erhalten, denn dieses gehört zu den stärksten Basen. Es scheint mir deshalb wahrscheinlich, dass das Guanidin fünfwerthigen Stickstoff wie die Ammoniumbasen enthält.

Die gemessenen Werthe sind folgende.

Tab. 22. Guanidin,  $\text{CN}_2\text{H}_5$ .

$v$	$k_1$	$k_2$	$k$	$m$	log. tang. $m$	Diff.
4	143,8	143,8	143,8	58,8	0,2178	
8	161,9	162,2	162,1	66,8	0,8576	0,1398
16	176,8	178,3	177,6	72,6	0,5039	0,1463
32	188,9	190,4	189,7	77,6	0,6578	0,1589
64	198,2	198,5	198,4	81,1	0,8052	0,1474
128	204,9	204,6	204,8	83,7	0,9570	0,1516
256	208,1	208,4	208,3	85,2	1,0759	0,1189
512	208,5	208,8	208,7	85,4	—	—
1024	208,3	208,2	208,3	84,8	—	—

Die Reihe unter  $m$  ist auf Grund der Annahme berechnet worden, dass das Maximum bei 220 Quecksilber-einheiten liegt. Wie man sieht, stimmen die Differenzen so gut, als sich unter den ungünstigen Umständen erwarten lässt.

Den Ammoniumbasen schliesst sich endlich in jeder Beziehung das Neurin, welches als Trimethylvinylammoniumhydroxyd aufgefasst wird, an. Die Substanz war in wässriger Lösung von Kahlbaum bezogen worden.

Tab. 23. Neurin,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_2\text{H}_3\text{NOH}$ .

8	198,4	197,6	198,0
16	201,7	201,8	201,5
32	205,4	205,8	205,6
64	207,5	208,3	207,9
128	208,0	208,6	208,3
256	208,0	208,6	208,3
512	207,1	207,5	207,3
1024	208,3	208,0	208,4

Das Maximum liegt etwas höher, als bei den anderen Ammoniumbasen.

Für die Frage, ob zweisäurige Basen zu den einsäurigen ähnliche Beziehungen zeigen, wie die zweibasischen Säuren zu den einbasischen, hatte ich Aethylendiamin, von Kahlbaum bezogen, zur Verfügung. Unerwarteter Weise liess sich die Lösung nicht alkalimetrisch titriren, so dass ich mich begnügen musste, mit einer abgewogenen Menge des Präparats die gewünschte Concentration der Lösung herzustellen; dabei machen sich die Fehler geltend, die von einem Wassergehalt des Diamins herrühren können.

Tab. 24. Aethylendiamin,  $C_2H_4(NH_2)_2$ .

$v$	$k_1$	$k_2$	$k$	$m$	$\log. \text{ tang. } m$	Diff.
8	4,504	4,522	4,513	1,729	8,4793	
16	6,303	6,305	6,304	2,416	8,6252	0,1454
32	8,890	8,906	8,898	3,409	8,7750	0,1498
64	12,83	12,88	12,88	4,743	8,9190	0,1440
128	16,98	17,05	17,02	6,516	9,0580	0,1340
256	23,10	23,21	23,16	8,864	9,1930	0,1400
512	31,00	31,00	31,00	11,87	9,3226	0,1296
1024	41,00	40,81	40,91	15,68	9,4488	0,1257

Für die Berechnung von  $m$  ist als Grenzwert 235 angenommen. Die Differenzen haben die gewöhnlichen Werthe und zeigen keine Neigung zum Wachsen. Das Aethylendiamin verhält sich also ähnlich wie diejenigen zweibasischen Säuren, deren Neutralsalze alkalisch reagiren, und die sich nicht alkalimetrisch titriren lassen, wie phosphorige und schweflige Säure. Damit stimmt auch die erwähnte Unmöglichkeit, Aethylendiamin zu titriren, gut überein; während Ammoniak und verwandte Stoffe mit Rosolsäure ganz scharfe Uebergänge zeigen, lässt sich ein solcher mit dem Diamin nicht erkennen.

Sehr bemerkenswerth ist, dass das Aethylendiamin viel schwächer ist, als das Aethylamin, während doch durch die Vereinigung zweier Amidgruppen eine Steigerung der basischen Eigenschaften zu erwarten wäre. Das Verhalten erinnert an das der Säuren des Phosphors, wo trotz des Eintritts des Sauerstoffs die phosphorige und Phosphorsäure

sich viel schwächer erweisen, als die einbasische unterphosphorige Säure.

Schliesslich habe ich noch einige Versuche zu erwähnen, welche ich mit Anilin und ähnlichen aromatischen Basen gemacht habe. Die Messungen an diesen Stoffen lassen sich nicht genau ausführen, weil diese sich in Berührung mit den platinirten Elektroden schnell oxydiren, wodurch sich ihre Leitfähigkeit, die an sich schon sehr gering ist, und die wegen der geringen Löslichkeit nur in sehr verdünnten Lösungen untersucht werden kann, um erhebliche Bruchtheile ihres Werthes ändert. Ich habe indessen feststellen können, dass im Gegensatz zu dem Aethylendiamin das m-Phenylendiamin stärker ist, als das Anilin. Ebenso ist, wie zu erwarten war, Phenylhydrazin merklich stärker als Anilin. Zur genauen Bestimmung der Affinitätswerthe sehr schwacher Basen, wie Anilin und Harnstoffe, habe ich bereits Versuche eingeleitet, durch welche auf anderem Wege die gesuchten Zahlen sich ergeben werden.

Was schliesslich die eingangs erwähnte Beziehung zwischen der Geschwindigkeit der Verseifung von Aethylacetat und der elektrischen Leitfähigkeit betrifft, so macht sich dieselbe insofern geltend, als Reicher die Geschwindigkeitsconstanten für Kali, Natron, Kalk, Strontian und Baryt sehr nahe übereinstimmend fand; Ammoniak war sehr viel schwächer. Seine Zahlen sind:

Natron . . . . .	2,307
Kali . . . . .	2,298
Kalk . . . . .	2,285
Strontiar. . . . .	2,204
Baryt . . . . .	2,144
Ammoniak . . . . .	0,011

Gegen die Zahlen für die Leitfähigkeit macht sich insofern ein Unterschied geltend als Kali und Natron gleich stark angegeben werden, während die Leitfähigkeit um 6% bis 10% verschieden sind. Ferner wachsen die Geschwindigkeiten mit abnehmendem, die Leitfähigkeiten mit steigendem Atomgewicht. Die Zahl für Ammoniak hält Reicher selbst für zweifelhaft, da die Reaction möglicher Weise durch

Amidbildung complicirt wird. Ich habe schon früher<sup>1)</sup> die Möglichkeit einer solchen Störung in Betracht gezogen; nach den Werthen der Leitfähigkeit ist eine grössere Constante zu erwarten gewesen.

Trotz dieser kleinen Differenzen, die sich unzweifelhaft in Zukunft aufklären werden, lässt sich schon jetzt aussprechen, dass auch die Wirkungen, welche die Basen als solche ausüben, durch bestimmte Coëfficienten geregelt werden, welche von der Natur der Base, aber nicht von der Art der Reaction abhängen. So lässt sich mit Sicherheit voraussagen, dass die Ammoniumbasen sich bei der Verseifung des Aethylacetats den Alkalien anschliessen werden, und dass auch bei anderen Reactionen, wie die Umwandlung der Monochloressigsäure in Salzsäure und Glycolsäure, die Bildung von Ammoniaksalzen aus Amidon oder Nitrilen u. s. w. dieselbe Gleichheit der Wirkung der Alkalien, Erdalkalien und Ammoniumbasen sich ergeben wird. Dadurch wird die von mir vor neun Jahren<sup>2)</sup> deducirte Existenz von Affinitätscoëfficienten der Basen eine gleiche Bestätigung erfahren, wie die der Säuren sie in mannigfaltiger Weise bereits erfahren hat.

Die Hauptergebnisse der vorstehenden Untersuchung lassen sich wie folgt zusammenfassen.

1. Für die Basen gilt dasselbe allgemeine Verdünnungsgesetz mit derselben Constanten, wie für die Säuren.
2. Die Basen üben ihre Wirkungen nach Massgabe eines individuellen Affinitätscoëfficienten aus, welcher der elektrischen Leitfähigkeit nahe proportional ist.
3. Der Grenzwert, welchem die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung zustrebt, ist für die verschiedenen Basen nicht gleich, sondern kann Unterschiede bis über 10% des Betrages aufweisen.

Riga, Polytechnicum, Februar 1886.

<sup>1)</sup> Dies Journ. [2] 27, 4. (1888.)

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 16, 422. (1877.)



## Ueber einige Derivate des Trichlorpar- amidophenols;

von

Dr. Friedrich Lampert.

Den Ausgangspunkt der von mir in Angriff genommenen Untersuchung bildet das Trichlor-p-amidophenol. Es wurde nach der Vorschrift von R. Schmitt und M. Andresen<sup>1)</sup> dargestellt.

Durch Nitriren des käuflichen Phenols, wobei das Para- und Orthonitroderivat entstehen, welch' letzteres durch Destilliren mit Wasserdämpfen entfernt wurde, und durch Amidiren des entstandenen Paranitrophenols mittelst Zinn und Salzsäure erhielt ich nach dem Zerlegen des Zinndoppelsalzes in sehr verdünnter salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff, das salzsaure p-Amidophenol. Je 50 Grm. dieses schön krystallisirenden Körpers wurden nun nach der oben erwähnten Vorschrift mit starker rauchender Salzsäure versetzt, unter häufigem Umschütteln und fortwährendem Einleiten von Salzsäure der Einwirkung des freien Chlors ausgesetzt, bis die ganze Masse eine weisse breiartige Consistenz angenommen hatte, und beim Behandeln einer entnommenen Probe in wässriger salzsaurer Lösung mit Ohlorkalklösung sich das entstehende Trichlorchinonchlorimid klar ausscheidet. Setzt man das Schütteln beständig fort, so kann ohne Gefahr der Bildung von anderweitigen Produkten das Einleiten der Salzsäure unterbleiben. Die so entstandene breiartige Masse wurde auf dem Wasserbade zur Trookne eingedampft. Mit Wasser aufgenommen, geht das salzsaure Trichlor-p-amidophenol in Lösung. Durch Versetzen dieser Lösung mit kohlensaurem Natron oder Natronlauge erhält man die freie Base, das Trichlor-p-amidophenol. Beim Lösen der eingedampften breiartigen Masse, die im Wesentlichen das salzsaure Trichlor-p-amidophenol enthält, bleibt aber ein in Wasser

<sup>1)</sup> Schmitt u. Andresen, dies. Journ. [2] 23, 487.

unlöslicher Rückstand, der, aus Alkohol umkrystallisirt, einer näheren Untersuchung unterzogen wurde. Das Produkt aus Alkohol, welches etwas gefärbt erschien, wurde analysirt.

Die Annahme, dass sich neben Trichlor-p-amidophenol Trichlorhydrochinon  $C_6HCl_3(OH)_2$ , oder Tetrachlorhydrochinon  $C_6Cl_4(OH)_2$ , gebildet haben könnte, wurde durch das Resultat dieser Analyse nicht bestätigt.

Zwei Chlorbestimmungen nach der Methode von Carius ergaben folgende Resultate:

1. 0,2108 Grm. Substanz lieferten 0,4814 Grm. AgCl, entsprechend 56,40 % Cl.

2. 0,2486 Grm. Substanz lieferten 0,5689 Grm. AgCl, entsprechend 56,5 % Cl.

Trichlorhydrochinon enthält 49,8 % Cl, Tetrachlorhydrochinon 57,2 % Cl.

Durch eine Stickstoffbestimmung wurde auch die Voraussetzung hinfällig, dass sich Tetrachloramidophenol  $C_6Cl_4OHNH_2$  durch weitere Chlorirung des dreifach chlorirten Amidophenols gebildet haben könnte.

Da aus den Analysen keine Schlüsse auf das Wesen des entstandenen Körpers gezogen werden konnten, so wurde ein anderer Theil des im Wasser unlöslichen Rückstandes zur Reindarstellung in Natronlauge gelöst, filtrirt und mit Salzsäure wieder gefällt. Diese Manipulation sowohl, als der Versuch mit Thierkohle zu entfärben, bewirkten nur eine geringe Reinigung. Mit Wasserdämpfen destillirt, geht in minimalen Mengen ein in Nadeln krystallisirender Körper über, der bei tagelangem Destilliren noch nicht genügend Material zu einer Analyse lieferte.

Es zeigte sich, dass der Rückstand in heissem Wasser nicht ganz unlöslich sei, da nach oft wiederholtem Ausziehen mit heissem Wasser beim Erkalten desselben geringe Spuren einer in Nadeln krystallisirenden Substanz ausfielen. Da aber auch auf diese Weise kein günstiges Resultat zu erwarten war, so löste ich den vom salzsauren Trichlor-p-amidophenol bleibenden Rückstand in Alkohol und versetzte mit essigsaurem Blei; das entstandene braungelbe Bleisalz wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt, und es krystallisirte aus der heissen verdünnten alkoholischen Lösung nach dem

Abfiltriren des Schwefelbleiniederschlages ein anscheinend durch Verunreinigungen immer noch gelb gefärbter Körper aus. Derselbe wurde nochmals umkrystallisirt, getrocknet und analysirt. Unter theilweiser Sublimation und Zersetzung schmolz der Körper bei ca. 200°. Eine nach Carius ausgeführte Chlorbestimmung ergab 55,5% Cl, ein Resultat, welches wieder keinen bestimmten Aufschluss über die Natur des vermuthlich entstandenen Körpers lieferte.

Ich oxydirte nun den Körper mit Salpetersäure; die Oxydation ging sehr leicht vor sich. Nach gelindem Kochen mit Salpetersäure tritt Lösung ein; auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein gelber Niederschlag ab. Derselbe wurde in heissem Alkohol gelöst und krystallisirte beim Erkalten in gelben Blättchen, die nach dem Trocknen beim Erhitzen sublimirten, ohne vorher zu schmelzen.

Eine nach Carius ausgeführte Chlorbestimmung ergab: 0,2300 Grm. Substanz lieferten 0,6499 Grm. AgCl, entsprechend 57,42% Cl.

Berechnet für  $C_6Cl_4O_2$ :

Cl = 57,72%

Gefunden:

57,42%

Der Körper ist demnach Tetrachlorchinon (Chloranil)  $C_6Cl_4O_2$ .

Aus diesem Reactionsprodukt kann schliessen, dass der beim Lösen des salzsauren Trichlor-p-amidophenols unlöslich gebliebene Rückstand im Wesentlichen aus Tetrachlorhydrochinon besteht. Demselben scheint etwas Trichlorhydrochinon beigemengt zu sein, welches, in geringem Grade in heissem Wasser löslich, aus diesem beim Erkalten in Nadeln wieder ausfällt.

Nach Graebe<sup>1)</sup> bleibt dem Tetrachlorhydrochinon, dargestellt nach Staedeler<sup>2)</sup> durch Reduction von trichlorchinonhaltigem Chloranil, immer etwas von der Trichlorverbindung beigemengt, und damit erklärt sich, dass in Folge dieser Beimengung des jedenfalls entstandenen Trichlorhydrochinons keine auf das Tetrachlorhydrochinon stimmenden Zahlen in der Analyse gefunden werden konnten. Erst durch Oxydation und Umkrystallisation aus Alkohol, in welchem das in geringem Grade entstandene Trichlorchinon

<sup>1)</sup> Graebe, Ann. Chem. Pharm. 146, 9.

<sup>2)</sup> Staedeler, das. 69, 372.

leichter löslich ist, als das tetrachlorirte Produkt, konnte das reine Tetrachlorchinon erhalten werden.

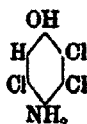
Neben salzsaurem Trichlor-p-amidophenol entstehen also beim Behandeln von salzsaurem p-Amidophenol in salzsaurer Lösung mit freiem Chlor in geringer Menge Trichlorhydrochinon und etwas mehr Tetrachlorhydrochinon.

Eine Möglichkeit, welche die Bildung des Tetrachlorhydrochinons in anderer Weise erklärt, könnte hier noch in Betracht kommen, dass nämlich das Trichlorhydrochinon beim Eindampfen der stark salzsäurehaltigen, breiigen Masse in Tetrachlorhydrochinon zum grössten Theil übergeführt worden wäre. Die Umsetzung von Trichlorchinon in Tetrachlorhydrochinon und nachherige Oxydation zu Tetrachlorchinon ist von Knapp und Schultz<sup>1)</sup> durch tagelanges Kochen mit conc. Salzsäure herbeigeführt worden; es läge also hier die Möglichkeit vor, dass das bereits vorhanden gewesene Trichlorhydrochinon schon beim Eindampfen mit conc. Salzsäure auf dem Wasserbade, welches im vorliegenden Falle auch mehrere Tage dauerte, in das Tetrachlorhydrochinon übergegangen wäre.

Darnach wäre also das Tetrachlorhydrochinon nicht beim Einleiten von freiem Chlor in das salzsaure Paraamidophenol entstanden, sondern erst aus dem bei obigem Process entstandenen Trichlorhydrochinon durch das anhaltende Eindampfen mit conc. Salzsäure.

Dem Trichlor-p-amidophenol kommt nach seiner Entstehung aus dem Paramidophenol eine der beiden folgenden Constitutionsformeln zu:

entweder



oder



Hirsch<sup>2)</sup> hat schon ein Trichlor-p-amidophenol dargestellt indem er das Chinonchlorimid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ONCl}$ , in der

<sup>1)</sup> Knapp u. Schultz, Ann. Chem. Pharm. 210, 176.

<sup>2)</sup> Hirsch, Ber. Berl. chem. Ges. 11, 1881. 13, 1897.

Kälte mit conc. Salzsäure behandelte, wobei ein Gemisch von Di- und Trichloramidophenolen entsteht.

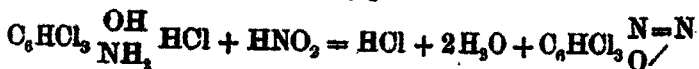
Für das auf diese Weise entstandene Trichlor-p-amidophenol nimmt Hirsch ebenfalls eine der beiden bereits angegebenen Constitutionsformeln an.

Ich halte, namentlich in Folge der später in dieser Abhandlung gegebenen Beweisgründe, diese beiden Trichloramidophenole für vollkommen identisch, dafür spricht schon die Uebereinstimmung der Eigenschaften des von R. Schmitt und M. Andresen dargestellten Trichloramidophenols mit dem von Hirsch aus dem Chlorchinonimid gewonnenen.

Das nach dem Ausziehen des eingedampften Trichlor-p-amidophenols mit heissem Wasser erhaltene Filtrat wurde nach dem Erkalten, da sich eine rothbraun gefärbte flockige Masse, nach dem Vorhergehenden Tetrachlorhydrochinon, abgeschieden hatte, nochmals filtrirt. Das Filtrat wurde mit ungefähr der gleichen Menge Alkohol versetzt, und direkt unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung salpetrige Säure (aus  $\text{As}_2\text{O}_3$  und  $\text{HNO}_3$ ) eingeleitet; es scheidet sich sehr bald das

### Trichlordiazophenol<sup>1)</sup>

in goldgelben Nadelchen aus, gemäss der Formel:



Die aus Alkohol krystallisirte und getrocknete Substanz wurde analysirt.

I. 0,2149 Grm. Substanz lieferten 24,4 Ccm. N bei 11,5° und 748 Mm. bar. = 12,52 % N.

II. 0,2709 Grm. Substanz lieferten 0,5205 Grm. AgCl, entsprechend 47,50 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
N = 12,52 %	12,52 %	—
Cl = 47,65 %	—	47,50 %

<sup>1)</sup> Hirsch, a. a. O.

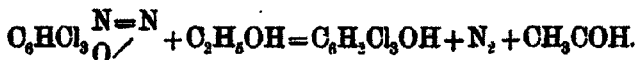
Das Trichlordiazophenol ist eine in goldgelben Nadeln krystallisirende Substanz von ziemlich grosser Beständigkeit. Mit Wasser gekocht, löst sie sich in geringem Grade, bei längerem Kochen verharzt sie theilweise. Ihre Entzündungstemperatur liegt bei 137°, wobei sie unter ziemlich heftiger Detonation explodirt. In heissem Alkohol ist das Trichlordiazophenol schwer löslich, ebenso in Benzol; in Aether ist es unlöslich. Salze konnten von der Diazoverbindung nicht erhalten werden.

Da die Diazoverbindungen der substituirtten Phenole durch Kochen mit absolut wasserfreiem Alkohol in die entsprechenden substituirtten Phenole übergehen, so war es auch hier interessant, dies Verhalten zu constatiren, um so mehr, als ich zu einem dreifach chlorirten Phenol gelangen musste, welches einer näheren Untersuchung werth zu sein schien, speciell im Vergleich mit den bereits dargestellten Trichlorphenolen, das eine durch Chloriren von Phenol erhalten, das andere von Hirsch<sup>1)</sup> aus Chinonchlorimid dargestellt. Aus Chinonchlorimid hat derselbe ein Trichloramidophenol dargestellt, wie schon vorhin erwähnt, aus diesem durch Aethylnitrit eine Diazoverbindung und hieraus ein Trichlorphenol mit dem Schmelzpunkt 54°—55°. Die beiden letzten Körper sind von Hirsch einer eingehenden Untersuchung nicht unterworfen, sondern in der betreffenden Abhandlung nur beiläufig erwähnt.

Durch mehrstündiges Kochen am Rückflusskühler mit absolut wasserfreiem, über Natrium destillirtem und Chlorcalcium getrocknetem Alkohol entstand aus dem Trichlordiazophenol das

#### Trichlorphenol

nach folgender Gleichung:



Es machte sich eine starke Stickstoffentwicklung bemerkbar, und neben dem gewünschten Trichlorphenol entstand Acetaldehyd. Die Reaction ist beendet, sobald alle

<sup>1)</sup> Hirsch, a. a. O.

Diazoverbindung gelöst und beim Erkalten nicht mehr auskrystallisirt. Nachdem das in Alkohol gelöste Produkt durch Abdestilliren von demselben befreit, wurde es mit Wasserdämpfen überdestillirt. Schon im vorgelegten Kühler krystallisiren weisse, seideglänzende Nadeln aus; theilweise aber geht es als öliges Produkt über und erstarrt erst in der Vorlage. Durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser erhält man es ganz rein in langen weissen, seideglänzenden Nadeln, die leicht zusammenfilzen.

Getrocknet gab eine Chlorbestimmung Aufschluss über die Reinheit:

0,2804 Grm. Substanz gaben 0,5086 Grm. AgCl, entsprechend 54,08 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 58,92 %	54,08 %.

Das Trichlorphenol ist ein in Eisessig, Aether, Alkohol, Petroleumäther leicht löslicher Körper von intensivem anhaftenden phenolartigen Geruch; auf die Haut gebracht zieht es wie Phenol Blasen. In heissem Wasser etwas löslich, lässt es sich mit Wasserdämpfen unzersetzt destilliren. In heissem Benzol ist das Trichlorphenol löslich, scheidet sich aber beim Erkalten wieder aus. Der Schmelzpunkt des Trichlorphenols liegt bei  $53^{\circ}$ — $54^{\circ}$  (uncorrigirt). Es siedet unzersetzt bei  $252^{\circ}$ — $253^{\circ}$  (uncorrig.) Durch Behandeln des Trichlorphenols mit kohlensaurem Natron oder Natronlauge tritt vollständige Lösung ein; eingedampft, erhält man das in weissen monoklinen Prismen krystallisirende Natriumsalz.

Durch Kochen mit Ammoniak tritt ebenfalls Lösung ein, und scheidet sich bei genügender Concentration aus der erkalteten Flüssigkeit das Ammonsalz in gelblich gefärbten Nadeln ab. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks fällt salpetersaures Silber aus der Lösung ein gelbes, schwer krystallisirbares Silbersalz. — Aus der alkalischen Lösung wird das Trichlorphenol durch Salzsäure wieder abgetrennt.

Es lag nun in meiner Absicht, für dieses Trichlorphenol, das nach allen seinen Eigenschaften, seinen Schmelz- und

Siedepunkten als mit jenem, von Hirsch<sup>1)</sup> aus Chinonchlorimid dargestellten identisch bezeichnet werden muss, diestellungsfrage der drei Chloratome zu erledigen.

Ich komme bei dieser Gelegenheit auf das Trichloramidophenol von Hirsch zurück. Offenbar ist also das von Hirsch dargestellte Trichlorphenol, für welches er den Schmelzpunkt  $54^{\circ}$ — $55^{\circ}$  und den Siedepunkt  $250^{\circ}$  angiebt, mit dem von mir dargestellten Trichlorphenol aus Trichlorpamidophenol identisch; mithin ist auch das von Hirsch dargestellte Trichloramidophenol identisch mit dem von Schmitt und Andresen durch Einwirkung von Chlor auf salzsaures Paramidophenol gewonnenem.

Um die Stellung der drei Chloratome in dem von mir aus Trichlordiazophenol dargestellten Trichlorphenol fixiren zu können, glaubte ich, da die Ueberführung des Trichlorphenols als solches mittelst wasserfreien Ammoniaks in ein entsprechendes Trichloranilin, die alle drei bekannt und deren Constitution bestimmt ist, nicht gelungen, diese Umsetzung mittelst des darzustellenden Trichlorphenetols  $C_6H_2Cl_3OC_2H_5$  bewerkstelligen zu können.

Ich stellte mir zu diesem Zwecke zunächst das Natriumsalz des Trichlorphenols her und erhitze dasselbe in alkoholischer Lösung mit der entsprechenden berechneten Menge Jodäthyl am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Nach mehrstündigem Erhitzen hatte sich eine klare ölige Flüssigkeit abgesetzt. Dieselbe wurde getrocknet über Chlorcalcium, rectificirt und siedet dann constant bei  $245^{\circ}$ — $246^{\circ}$  (uncorrig.) Analysirt gab dieselbe auf

Trichlorphenetol,  $C_6H_2Cl_3OC_2H_5$   
stimmende Zahlen.

Eine Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegter Kupferspirale ergab:

0,8906 Grm. Substanz lieferten 0,6088 Grm.  $CO_2$  und 0,1087 Grm.  $H_2O$ , entsprechend 42,57% C und 3,09% H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 42,57 %	42,57 %
H = 3,10 %	3,09 %

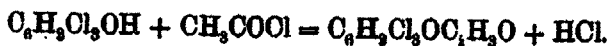
<sup>1)</sup> Hirsch, Dissertation. Berlin 1880.



Durch Behandeln dieses Körpers mit wasserfreiem Ammoniak hoffte ich nun ein Trichloranilin, entsprechend folgender Gleichung:  $C_6H_2Cl_3OC_2H_5 + NH_3 = C_6H_2Cl_3NH_2 + C_2H_5OH$ , darstellen zu können. Im eingeschlossenen Rohr erhitzt, blieb diese Einwirkung erfolglos; das Trichlorphenol wurde regenerirt. Auch mit alkoholischem Ammoniak gelang die Ueberführung nicht. Vom Trichlorphenol stellte ich nun als weiteres Derivat noch das

Acetyltrichlorphenol,  $C_6H_2Cl_3OC_2H_3O$ , dar.

20 Grm. Trichlorphenol wurden mit ungefähr der berechneten Menge Acetylchlorid längere Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Der Process verläuft sehr einfach:



Nach zweistündigem Erhitzen, nachdem alles Trichlorphenol gelöst, wurde das Produkt mit Wasser versetzt, um das nicht in Reaction getretene Acetylchlorid zu zerstören. Es wurde nun mit Aether ausgeschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde das ölige Produkt rectificirt; dasselbe siedet constant bei  $258^\circ - 259^\circ$  (uncorrig.) Es ist wie das Phenetol ein farbloses Oel.

Eine mit chromsaurem Blei und vorgelegter Kupferspirale ausgeführte Verbrennung ergab die folgenden Zahlen:

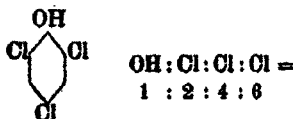
0,8219 Grm. Substanz gaben 0,4710 Grm.  $CO_2$  und 0,0608 Grm.  $H_2O$ , entsprechend 89,90 % C und 2,09 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 40,08 %	89,90 %
H = 2,08 %	2,09 %

Da es mir nicht gelang, auf die oben erwähnte Art die Constitution des Trichlorphenols zu ermitteln, so beabsichtigte ich, mich wieder zum Trichlordiazophenol zurückzuwenden, um mit diesem sehr reactionsfähigen Körper weitere Versuche anzustellen.

Durch eine neuerdings erschienene Arbeit von Chan-

delon<sup>1)</sup> wurde ich indess auf das Trichlorphenol zurückgeführt. Derselbe studirte die durch Einwirkung alkalischer Hypochlorite auf Phenol gebildeten Chlorphenole. Dem auf diese Weise dargestellten Trichlorphenol, von dem Chandelon schon früher gezeigt hat, dass es identisch mit dem durch direkte Einwirkung von Chlorgas auf Phenol erzeugten Trichlorphenol ist, kommt nach seiner Ansicht die folgende Strukturformel zu:



Diese Arbeit veranlasste mich nun, das aus dem Trichlordiazophenol durch Kochen mit Alkohol erhaltene Trichlorphenol mit jenem durch Chandelon erhaltenen, früher von Laurent<sup>2)</sup>, Faust<sup>3)</sup> durch direkte Einwirkung von freiem Chlorgas auf Phenol dargestellten, zu vergleichen und auf anderem Wege die Strukturformel der fraglichen Körper aufzuklären zu suchen. Zu diesem Zwecke stellte ich mir also das Trichlorphenol nach der Vorschrift von A. Faust<sup>4)</sup> her.

In käufliches Phenol wurde andauernd Chlor eingeleitet; zuletzt unter Erwärmen, bis der Schmelzpunkt ca. 68° betrug. Die Chlorirung geht nur bis zum dreifach chlorirten Phenol, und erhält man eine grosse Ausbeute an diesem Körper. Nach dem Umkrystallisiren aus ganz verdünntem Alkohol schmilzt der Körper bei 68° und siedet unzersetzt bei 243,5°—244,5°.

Zunächst fand sich beim Vergleiche der beiden Trichlorphenole ein Unterschied in den verschiedenen Schmelz- und Siedepunkten. Trichlorphenol aus der Diazoverbindung Schmelzpunkt 53°—54°, Siedepunkt 252°—253°. Trichlorphenol durch Chlorirung von Phenol Schmelzpunkt 68°, Siedepunkt 243,5°—244,5°.

<sup>1)</sup> Chandelon, Ber. Berl. chem. Ges. 16, 1749.

<sup>2)</sup> Laurent, Ann. Chem. Pharm. 43, 209.

<sup>3)</sup> Faust, das. 149, 149.

<sup>4)</sup> Faust, das. 149, 149.

Eine nur geringe Verschiedenheit zeigen beide in ihren Salzen, die fast ganz gleich krystallisiren, und in ihren sonstigen Eigenschaften. Beide destilliren mit Wasserdämpfen, haben einen anhaftenden phenolartigen Geruch. Beide lösen sich ausserordentlich leicht in Alkohol und fallen mit Wasser in weissen Krystallen aus.

Eine sehr charakteristische Verschiedenheit zeigen sie indess in einigen ihrer Derivate. Während die acetylierten Produkte beider ölartige Flüssigkeiten von wenig von einander unterschiedenen Siedepunkten sind, so macht sich ein merklicher Unterschied geltend in den Phenetolen beider. Das Trichlorphenetol aus Trichlordiazophenol ist, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, eine bei  $245^{\circ}$ — $246^{\circ}$  constant siedende Flüssigkeit. Das ebenso nach derselben Vorschrift dargestellte Trichlorphenetol des durch direkte Chlorirung von Phenol entstandenen Trichlorphenols dagegen eine bei  $43^{\circ}$ — $44^{\circ}$  schmelzende, in weissen Prismen krystallisirende Substanz.

Um den Vergleich beider Trichlorphenole noch weiter auszudehnen, studirte ich die Einwirkung oxydirender Agentien, speciell der Salpetersäure auf dieselben. Hier war bei dem bereits bekannten, von Laurent und Anderen dargestellten Trichlorphenol schon von Faust<sup>1)</sup> constatirt worden, dass dasselbe durch Oxydation mittelst Salpetersäure in Dichlorchinon überginge.

Ich verfuhr bei dieser Oxydation nach der von Weselsky<sup>2)</sup> angegebenen Vorschrift, indem ich in die alkoholische Lösung des gechlorten Phenols salpetrige Säure (aus arseniger Säure und Salpetersäure) einleitete, und erhielt auf diese Weise in vorzüglicher Ausbeute Dichlorchinon mit dem Schmelzpunkt  $120^{\circ}$ .



geht über in



<sup>1)</sup> Faust, Ann. chem. Pharm. 149, 158.

<sup>2)</sup> Weselsky, Ber. Berl. chem. Ges. 3, 646.

Dieselbe Reaktion nahm ich nun mit dem Trichlorphenol vom Schmelzpunkt  $53^{\circ}$ – $54^{\circ}$  vor, erhielt aber hier kein Chinon, sondern ein Nitroderivat, und zwar das Mononitroderivat des Trichlorphenols. Auch wenn ich nicht nach der Weselsky'schen Vorschrift arbeitete, sondern direct mit starker Salpetersäure gelinde erwärmte, erhielt ich eine gute Ausbeute dieses Nitroderivats.

Das

### Trichlornitrophenol $C_6HCl_3OHNO_2$

wurde aus Alkohol umkrystallisirt, getrocknet und analysirt: Bei einer mit chromsaurem Blei und vorgelegter Kupferspirale ausgeführten Verbrennung fand ich die folgenden Zahlen:

I. 0,8518 Grm. Substanz gaben 0,8870 Grm.  $CO_2$  und 0,0350 Grm.  $H_2O$ , entsprechend 29,99 % O und 1,1 % H.

Nach der Carius'schen Methode ausgeführte Chlorbestimmungen ergaben:

II. 0,2288 Grm. Substanz gaben 0,4035 Grm.  $AgCl$ , entsprechend 43,6 % Cl.

III. 0,3114 Grm. Substanz lieferten 0,3738 Grm.  $AgCl$ , entsprechend 43,71 % Cl.

IV. 0,3095 Grm. Substanz lieferten 0,5752 Grm.  $AgCl$ , entsprechend 43,94 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C = 29,68 %	29,99	—	—	—
H = 0,82 „	1,1	—	—	—
Cl = 43,91 „	—	43,6 %	43,71 %	43,94 %.

Das Trichlornitrophenol ist eine in weissen Nadeln krystallisirende, stark gelb färbende Substanz; ihr Staub wirkt stark angreifend auf die Schleimhäute und reizt zu heftigem Niesen. Sie ist in den verschiedenen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich.

Das Trichlornitrophenol schmilzt bei  $146^{\circ}$  unter Entwicklung rothbrauner Dämpfe. Mit Natronlauge versetzt, entsteht das in goldgelben Nadeln krystallisirende Natronsalz. Behandelt man Trichlorphenol (Schmelzpunkt  $53^{\circ}$  bis  $54^{\circ}$ ) mit starker rother rauchender Salpetersäure, so entsteht zunächst das Trichlornitrophenol; bei anhaltendem Erhitzen tritt Lösung ein, und es scheidet sich beim Versetzen der

salpetersauren Lösung mit Wasser ein in gelben Krystallen krystallisirender Körper aus, der aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. Es schieden sich beim Erkalten gelbe Blättchen aus, die nach dem Trocknen bei  $165^{\circ}$  bis  $166^{\circ}$  schmolzen. Eine von diesem Körper mit Kalk ausgeführte Chlorbestimmung liess denselben in Uebereinstimmung mit seinen übrigen Eigenschaften als Trichlorchinon erkennen.

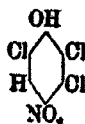
I. 0,2700 Grm. Substanz lieferten 0,5456 Grm. AgCl, entsprechend 49,98 % Cl.

Trichlorchinon verlangt 50,86 % Cl, gef. 49,98 % Cl.

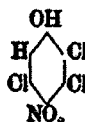
R. Schmitt und M. Andresen<sup>1)</sup> erhielten das Trichlorchinon durch Behandeln von Trichlor-p-amidophenol mit Bromwasser.

Durch Behandeln des Trichlornitrophenols mit Zinn- und Salzsäure entsteht aus demselben das Trichlor-p-amidophenol resp. das salzsaure Salz desselben.

Dem Trichlornitrophenol kommt daher, als Trichlor-p-nitrophenol eine der folgenden Structurformeln zu:



oder



Das Natriumsalz des Trichlor-p-nitrophenols wurde mit Jodäthyl am Rückflusskühler mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nachdem der zur besseren Mischung des Jodäthyls mit dem in wässriger Lösung befindlichen Natriumsalze zugesetzte Alkohol, sowie auch das überschüssig zugesetzte Jodäthyl abdestillirt, erhielt ich das

Trichlornitrophenetol  $\text{O}_3\text{HCl}_3\text{NO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ ,

in langen weissen Nadeln, die, wenn auch in geringerem Maasse wie das Nitrophenol, die Eigenschaft, die Gefässwände gelb zu färben, zeigten. Das Trichlor-p-nitrophenetol schmilzt bei  $68^{\circ}$ — $69^{\circ}$  und zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Nitrophenol.

Das Ergebniss der Analyse war das folgende:

<sup>1)</sup> R. Schmitt u. Andresen, dies. Jour. [2] 24, 434.

I. 0,2441 Grm. Substanz lieferten mit chromsaurem Blei und vorgelegter Kupferspirale verbrannt, 0,8190 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,0511 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 85,64 % C und 2,32 % H.

II. Chlorbestimmung nach Carius ergab:

0,2408 Grm. Substanz gaben 0,8819 Grm.  $\text{AgCl}$ , entsprechend 39,23 % Cl.

III. Nbestimmung:

0,8160 Grm. Substanz lieferten 17,1 Ccm. N bei  $6,5^\circ$  und 735 Mm. bar., entsprechend 6,8 % N.

Berechnet für:	Gefunden:		
$\text{C}_3\text{HCl}_2\text{NO}_2$ $\text{OC}_2\text{H}_5$	I.	II.	III.
C = 85,4 %	85,64 %	—	—
H = 2,2 "	2,32 "	—	—
Cl = 39,37 "	—	39,23 %	—
N = 5,17 "	—	—	6,8 %

Da durch die bisher vorgenommenen Reaktionen mit diesen beiden Trichlorphenolen ein definitives Urtheil bezüglich der Stellung der Chloratome untereinander und dem Hydroxyl gegenüber nicht gefällt werden, sondern nur constatirt werden konnte, dass man es mit zwei Isomeren zu thun hatte, so blieb jetzt noch die Frage bezüglich der Constitution offen. Bereits früher war von Merz und Weith<sup>1)</sup> gezeigt, dass Phenole mit Zinkchloridammoniak in die entsprechenden Aniline übergehen; es lag daher der Gedanke nahe, diese Reaktion könne auch bei den halogen substituirten Phenolen zu einem günstigen Resultate führen.

Es wurden daher 10 Grm. des Trichlorphenols mit der doppelten Menge Zinkchloridammoniak, dargestellt durch Einleiten von absolut trockenem Ammoniak in Chlorzink, gemengt, im eingeschlossenen Rohr 24 Stunden lang auf  $220^\circ$  erhitzt, ohne dass jedoch die Substanz verändert wurde. Dasselbe Schicksal erfuhr der Versuch, aus Trichlorphenol und Zinkchloridammoniak das Anilin zu erhalten. Es war also auf diese Weise eine Constitutionsbestimmung der fraglichen Trichlorphenole ebenfalls nicht zu erreichen.

Ich versuchte nun das Trichlorphenol mittelst Fünffach-Chlorphosphor in eines der Tetrachlorbenzole, deren Con-

<sup>1)</sup> Merz u. Weith, Ber. Berl. chem. Ges. 13, 1238.

stitution man kennt, überzuführen. Eine gewogene Menge des Trichlorphenols (durch directe Chlorirung von Phenol erhalten) wurde mit der gleichen Menge Fünffach-Chlorphosphor im zugeschmolzenen Rohr ca. 86 Stunden in einem eisernen Ofen auf  $210^{\circ}$ – $220^{\circ}$  erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Röhre, aus der unter beträchtlichem Drucke Salzsäuregas ausströmte, geöffnet und der Inhalt in Wasser gegossen zur Zerstörung des nicht in Reaktion getretenen  $\text{PCl}_5$ .

Es schied sich auf Zusatz von Wasser ein gelblich gefärbtes Oel ab; dasselbe wurde bei gelinder Temperatur mit kohlensaurem Natron digerirt, um das unzersetzte Trichlorphenol in das leicht lösliche Natriumsalz zu verwandeln. Das entstandene Tetrachlorbenzol musste ungelöst bleiben. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit erstarrte der in heisser Lösung ölige Rückstand zu einer weissen krystallinischen Masse. Abfiltrirt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, lieferte diese schöne weisse Nadeln, welche schon nach einmaliger Umkrystallisation analysenrein waren. Der Körper zeigt den Schmelzpunkt  $50^{\circ}$ – $51^{\circ}$  und siedet constant bei  $238^{\circ}$ – $240^{\circ}$  (Normalth. 749 Mm. bar).

Mit Wasserdämpfen lässt er sich destilliren und zeigt vollständig alle Eigenschaften des unsymmetrischen Tetrachlorbenzols.

Die Analyse des Körpers war mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. Die Substanz destillirte mehrere Male unzersetzt in die vorgelegten Verbrennungsapparate. Eine unter den grössten Vorsichtsmassregeln (ganz lange Röhre und 6stündige Verbrennung) ausgeführte Elementaranalyse mit frisch geschmolzenem chromsauren Blei und Kupferspirale lieferte:

I. 0,2261 Grm. Substanz gaben 0,2749 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,0239 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 83,15 % C und 1,17 % H.

II. Chlorbestimmung nach Carjus 0,3159 Grm. Substanz gaben 0,8457  $\text{AgCl}$ , entsprechend 66,3 % Cl.

III. Chlorbestimmung mit Kalk 0,2409 Grm. Substanz gaben 0,6465 Grm.  $\text{AgCl}$ , entsprechend 66,37 % Cl.

Berechnet für  $\text{H}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$ :

C = 83,33 %

H = 0,92 „

Cl = 65,54 „

Gefunden:

I.

83,15 %

1,17 „

—

II.

—

—

66,8 %

III.

—

—

66,87 %

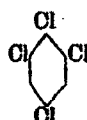
Alle diese Zahlen, sowie die übereinstimmenden Schmelz- und Siedepunkte und Eigenschaften des so entstandenen Körpers mit dem unsymmetrischen Tetrachlorbenzol beweisen zur Genüge, dass die Ueberführung des Trichlorphenols in das Tetrachlorbenzol gelungen ist.

Dem entstandenen unsymmetrischen Tetrachlorbenzol kommt die folgende Strukturformel zu:



Cl : Cl : Cl : Cl =  
1 : 3 : 4 : 5

oder

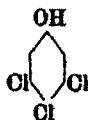


Cl : Cl : Cl : Cl =  
1 : 2 : 4 : 6

In dem Tetrachlorphenol ist das Hydroxyl ersetzt worden durch Chlor mittelst  $\text{PCl}_5$  nach folgender Gleichung:

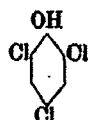


Für das Trichlorphenol sind demnach folgende zwei Strukturformeln möglich:



OH : Cl : Cl : Cl =  
1 : 3 : 4 : 5

oder



OH : Cl : Cl : Cl =  
1 : 2 : 4 : 6

Für die letztere Constitution spricht der Umstand, dass sowohl aus dem Dichlorphenol von Seifart<sup>1)</sup> (Schmelzpunkt 65° und Siedepunkt 218°) mit der Stellung OH : Cl : Cl = 1 : 2 : 6, als auch aus dem von Fischer<sup>2)</sup> dargestellten Dichlorphenol (Schmelzpunkt 43°, Siedepunkt 209°) mit der Stellung OH : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 durch Einwirkung alkalischer

<sup>1)</sup> Petersen, Ber. Berl. chem. Ges. 6, 870.

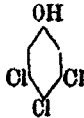
<sup>2)</sup> Das.



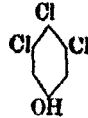
Hypochlorite das fragliche Trichlorphenol von dem Schmelzpunkt 68° entsteht.

Mit der Ueberführung des Trichlorphenols durch Salpetersäure in das Dichlorchinon (Schmelzpunkt 120°) stehen beide für das Trichlorphenol angegebenen Strukturformeln im Einklang.

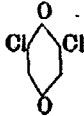
Aus



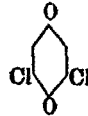
oder



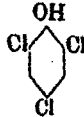
wird



oder



Durch die Ueberführung des Trichlorphenols mittelst  $\text{PCl}_5$  in das unsymmetrische Tetrachlorbenzol (1 : 2 : 4 : 6) dürfte bewiesen sein, dass dem auf die verschiedenste Weise dargestellten Trichlorphenol<sup>1)</sup> von dem Schmelzpunkt 68° die Constitution  $\text{OH} : \text{Cl} : \text{Cl} : \text{Cl} = 1 : 2 : 4 : 6$



zukommt, wie dies Chandelon<sup>2)</sup> aus der oben angeführten Bildung des Trichlorphenols aus den beiden Dichlorphenolen angenommen hatte, und dürfte damit auch die Stellungsfrage der Chloratome unter sich und zum Hydroxyl als abgeschlossen zu betrachten sein<sup>3)</sup>.

Ganz wider Erwarten lieferte dieselbe Reaktion, mit

<sup>1)</sup> Erdmann, dies. Journ. 19, 332; 22, 276; 25, 472. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 53, 8. Piria, das. 56, 47. Vogel, Zeitschr. Chem. 1865, S. 529. Sintenis, Ann. Chem. 161, 338.

<sup>2)</sup> Chandelon, Ber. Berl. chem. Ges. 16, 1749.

<sup>3)</sup> Anmerk. Vorliegende Arbeit war bereits als Dissertation genehmigt, als in den Berl. Ber. Jahrg. 18, Nr. 8 eine vorher in einer italienischen Zeitschrift veröffentlichte Abhandlung von G. Daëcomo „Ueber Trichlorphenol“ erschien.

dem isomeren Trichlorphenol vorgenommen, weniger glückliche Resultate. Behandelte ich das Trichlorphenol aus Trichlordiazophenol (Schmelzpunkt  $53^{\circ}$ — $54^{\circ}$ ) mit der gleichen Menge Phosphorpentachlorid und erhitzte es im zugeschmolzenen Rohr auf  $210^{\circ}$ — $220^{\circ}$ , so erhielt ich, nachdem ich genau wie bei dem oben erwähnten Vorgang operirt, ebenfalls eine weisse krystallinische Masse. Dieselbe wurde aus heissem Alkohol mehrfach umkrystallisirt und zeigte den Schmelzpunkt  $85^{\circ}$ — $86^{\circ}$ , der mit keinem der Schmelzpunkte der der Tetrachlorbenzole auch nur annähernd übereinstimmte.

Um das Wesen dieses Körpers zu ermitteln, analysirte ich denselben.

I. 0,3110 Grm. Substanz gaben 0,3291 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,0333 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 28,85 % C und 1,18 % H.

II. 0,2852 Grm. Substanz gaben 0,8204 Grm.  $\text{AgCl}$ , entsprechend 71,14 % Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_4$	$\text{C}_6\text{HCl}_5$	I.	II.
C = 38,8 %	28,74 %	28,85 %	—
H = 0,92 „	0,89 „	1,18 „	—
Cl = 65,74 „	70,85 „	—	71,14 %.

Der entstandene Körper ist also nicht das tetrachlorirte Benzol, sondern Pentachlorbenzol  $\text{C}_6\text{HCl}_5$ . Schmelzpunkt  $85^{\circ}$ — $86^{\circ}$ . Es war also offenbar bei dieser Reaktion die Chlorirung weiter gegangen, ich glaubte nun durch Anwendung niederer Temperaturen dies verhindern zu können.

Trichlorphenol wurde mit der gleichen Menge Phosphorpentachlorid auf  $130^{\circ}$ — $135^{\circ}$  24 Stunden lang erhitzt mit dem gleichen Resultat wie oben. Dasselbe Schicksal erfuhr auch der Versuch, mit der Hälfte Menge Phosphorpentachlorid eingeschlossen, im Wasserbade 36 Stunden auf  $100^{\circ}$  erhitzt, wobei das Trichlorphenol theilweise unzersetzt blieb.

Einen von Anfang an auffälligen Unterschied mit dem unsymmetrischen Trichlorphenol (1 : 2 : 4 : 6) zeigte das isomere Trichlorphenol beim Zusammenbringen mit  $\text{PCl}_5$ . Während das erstere bei gewöhnlicher Temperatur mit Phosphorpentachlorid zusammengerieben völlig intakt bleibt, geht mit dem letzteren schon bei gewöhnlicher Temperatur eine

Reaktion vor sich. Die Masse schmilzt und wird bei längerem Stehen zäh und dickflüssig; indess wollte es nicht gelingen, hieraus ein greifbares Produkt zu gewinnen. Das Trichlorphenol war zum grössten Theile unzersetzt, und es hatte sich ausserdem eine schmierige Masse gebildet, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Auch bei Anwendung des Natriumsalzes des Trichlorphenols erhielt ich kein anderes Resultat.

Unter der Voraussetzung, dass das Phosphorpentachlorid nicht genügend lange eingewirkt hatte, rieb ich nochmals einen grösseren Theil des Trichlorphenols mit  $\text{PCl}_5$  zusammen, zu wiederholten Malen neues Phosphorpentachlorid hinzufügend. Alsdann liess ich das Ganze ca. 14 Tage stehen. Nachdem ich es hierauf mit kohlen-saurem Natron behandelt, wobei das nicht in Reaktion getretene Trichlorphenol gelöst wurde, destillirte ich den gebliebenen Rückstand mit Wasserdämpfen; es destillirte eine ganz geringe Menge einer in Nadeln krystallisirenden Substanz, von der ich nur den Schmelzpunkt annähernd bestimmen konnte.  $52^\circ$ — $53^\circ$ . Es ist dies höchst wahrscheinlich etwas anhaften gebliebenes Trichlorphenol. Der mit Wasserdämpfen nicht destillirbare Körper wurde aus Benzol mehrfach umkrystallisirt und schmolz bei  $173^\circ$ . Ein Tetrachlorbenzol konnte es also nicht sein.

Es lag nun der Gedanke nahe, dass sich eine Phosphorsäureverbindung, ein Trichlorphosphorsäurephenylester gebildet haben könnte. Die Substanz mit Salpetersäure im eingeschmolzenen Rohre auf  $200^\circ$  erhitzt, zeigte in der That mit molybdänsaurem Ammon den gelben Phosphorsäureniederschlag. Es geht also beim Behandeln dieses Trichlorphenols mit  $\text{PCl}_5$ , der Prozess so vor sich, dass bei gewöhnlicher Temperatur nur bei Zutritt von Feuchtigkeit überhaupt eine Reaktion eintritt, und zwar Trichlorphenylphosphorsäureäther gebildet wird, während die Behandlung mit  $\text{PCl}_5$  in höherer Temperatur zu Pentachlorbenzol führt.

Für dieses Trichlorphenol mit dem Schmelzpunkt  $53^\circ$  bis  $54^\circ$  sind nun also folgende Structurformeln möglich:



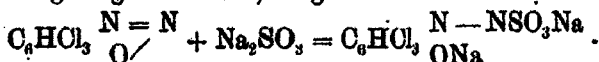
Wegen Mangel an Material, sowie Aussichtslosigkeit auf diesem wie auf anderen bereits versuchten Wegen war es nicht möglich, auch für dieses Trichlorphenol, mit dem Schmelzpunkt  $53^{\circ}$ — $54^{\circ}$ , welches ich als mit dem von Hirsch erhaltenen identisch bezeichne, die Stellungenfrage der Chloratome zu erledigen.

Zu bemerken ist noch, das bei beiden Trichlorphenolen die Ausbeuten an den entsprechenden Benzolen, dem Tetrachlorbenzol des einen und dem Pentachlorbenzol des anderen, fast theoretische sind, während bis jetzt bei dieser Reaction constatirt wurde, dass gleichzeitig grosse Mengen von Phosphorsäurephenylestern entstanden.

Zum Trichlordiazophenol zurückkehrend, stellte ich aus demselben durch Behandeln mit schwefligsaurem Natron die

Trichlordiazophenolsulfonsäure  
in Form ihres Natronsalzes dar.

In eine höchst concentrirte wässrige Lösung von schwefligsaurem Natron wurde das Trichlordiazophenol eingetragen; beim Erkalten der Lösung scheidet sich das trichlordiazophenolsulfonsaure Natron, nachdem sich die Flüssigkeit intensiv schön gelb gefärbt hatte, in gelben Nadeln aus:



Abfiltrirt, wurde dasselbe mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, wo dasselbe wegen seiner Leichtlöslichkeit im Wasser theilweise wieder in Lösung geht. Nachdem es getrocknet, gab eine Natriumbestimmung Aufschluss über die Reinheit des Körpers.

0,5725 Grm. Substanz gaben 0,2245 Grm.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , entsprechend 12,8 % Na.

Berechnet:	Gefunden:
Na = 13,1 %	12,8 %.

Durch Lösen des Natriumsalzes in möglichst wenig Wasser und Versetzen der concentrirten Lösung mit Salzsäure, gelang es mir, die freie

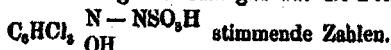
## Trichlordiazophenolsulfonsäure



zu isoliren. Die sonst durch ihre Beständigkeit sich auszeichnende Säure scheint sich beim Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser zu zerlegen, weshalb man bei ihrer Darstellung mit einer mässig erwärmten Lösung arbeiten muss.

Sie ist eine krystallinische Substanz von gelber Farbe und zersetzt sich über 200° erhitzt explosionsartig.

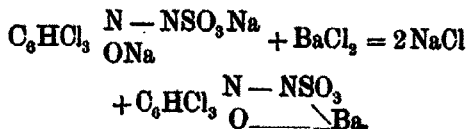
Eine Chlorbestimmung mit Kalk gab auf die Formel



0,8935 Grm. Substanz lieferten 0,4597 Grm. AgCl, entsprechend 35,18 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 34,86 %	35,13 %

Bemerkenswerth ist, dass diese Säure ein, wenn auch nicht gut krystallisirendes, so doch krystallinisches rothgelbes Bariumsalz bildet. Dasselbe erhält man beim Versetzen des Natriumsalzes (in Wasser gelöst) mit Chlorbarium.

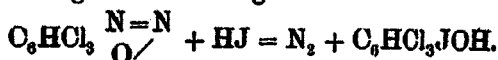


Erhitzt, zersetzt es sich explosionsartig.

Die Thatsache, dass die Diazoverbindungen der Phenole mit Jodwasserstoffsäure unter Entwicklung von Stickstoff in die entsprechenden Jodphenole übergehen, wurde auch hier, vom Trichlordiazophenol ausgehend, constatirt.

Trichlordiazophenol geht beim Uebergiessen unter heftiger Wärmeentwicklung in das

Trichlorjodphenol  $\text{C}_6\text{HCl}_3\text{JOH}$   
über nach folgender Gleichung:



Bei Anwendung ganz trockner Diazoverbindung und rauchender Jdwasserstoffsäure ist die Einwirkung so heftig, dass sich das Trichlordiazophenol unter Explosion zersetzt.

Grosse Schwierigkeiten bereitete die Entfernung des überschüssigen Jods. Das Produkt wurde mehrfach mit schwefliger Säure aufgeköcht und mit Thierkohle zu entfärben gesucht. Erst nach 6maligem Umkrystallisiren aus unter 0° abgekühltem, sehr verdünntem Alkohol war der Körper analysenrein. Sein Schmelzpunkt liegt bei 79°—80°. In Alkohol leicht löslich, krystallisirt das Trichlorjodphenol erst in der Kälte in weissen Nadeln aus; durch Wasser ist es vollständig aus Alkohol fällbar. Eine Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale ergab folgendes Resultat:

I. 0,2768 Grm. Substanz gaben 0,2277 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,0276 Grm. H<sub>2</sub>O, entsprechend 22,43 % C und 1,10 % H.

II. Eine Chlorjodbestimmung (das Jod durch Austreiben mittelst Chlor bestimmt) ergab: 0,1937 Grm. Substanz lieferten 0,4029 Grm. AgCl + AgJ, 0,1897 Grm. AgJ und 0,2682 Grm. AgCl, entsprechend 33,97 % J und 33,61 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
C = 22,25 %	22,43 %
H = 0,61 „	1,10 „
J = 33,25 „	33,97 „
Cl = 32,92 „	33,61 „

### Trichlorjodphenetol C<sub>6</sub>HCl<sub>3</sub>JOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Das Trichlorjodphenolnatrium geht, mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler erhitzt, über in das Trichlorjodphenetol. Dasselbe ist in Alkohol schwerer löslich, als das Trichlorjodphenol und krystallisirt beim Erkalten in gelblichen Nadeln aus. Das Produkt musste ebenfalls zu wiederholten Malen umkrystallisirt werden. Es entsteht nach der folgenden Gleichung:



Das Trichlorjodphenetol schmilzt bei 60°—61°.

Es wurde eine Chlorjodbestimmung ausgeführt:

0,2278 Grm. Substanz lieferten 0,4848 Grm. AgJ + AgCl, davon 0,1579 Grm. AgJ und 0,2769 Grm. AgCl, entsprechend 37,45 % J und 30,07 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
J = 36,1 %	37,45 %
Cl = 30,29 %	30,07 %

Der Versuch durch Ueberleiten von freiem Chlor über das Trichlorjodphenetol das Jod durch Chlor zu verdrängen

und so das Tetrachlorphenol darzustellen, gelang nur inso-  
weit, als beim Ueberleiten eine Reaktion eintrat, deren Pro-  
dukt aber nicht Tetrachlorphenol, sondern das letzte Chlor-  
substitutionsprodukt des Phenols, Perchlorphenol  $C_6Cl_5(OH)$   
war. Die Reaktion geht sehr glatt vor sich. Beim Ueber-  
leiten des freien Chlors schmilzt das Trichlorjodphenol; es  
treten bei starker Selbsterwärmung violette, vom ausgeschie-  
denen Jod herrührende Dämpfe auf; zum Schluss erstarrt  
die ganze Masse. Vom anhaftenden Jod befreit durch Be-  
handeln mit schwefliger Säure und mehrfache Krystal-  
lisation aus ganz verdünntem Alkohol, resp. Fälln mit  
Wasser, erhielt ich das Perchlorphenol  $C_6Cl_5(OH)$  analysen-  
rein mit dem Schmelzpunkt  $186^\circ - 187^\circ$ .

Auch bei wiederholten Versuchen ist mir die Darstellung  
des Tetrachlorphenols leider nicht gelungen.

Die vorliegende Arbeit wurde im organischen Labora-  
torium des Prof. Schmitt am Polytechnikum zu Dresden  
begonnen und im chemischen Laboratorinm der Universität  
Kostock zu Ende geführt.

## Ueber $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin und die Synthese des Cincholepidins und des $\gamma$ -Phenylchinaldins;

von

Carl Beyer.

Der grosse Aufschwung, welchen das Studium der Pyri-  
din- und Chinolinderivate, dieser mit den Alkaloiden in  
nächster Beziehung stehenden Körperklasse in letzter Zeit  
genommen hat, ist bedingt durch eine Reihe von Synthesen  
dieser Körper, durch welche in rascher Aufeinanderfolge die  
Wissenschaft bereichert wurde.

Man kann die Synthesen speciell der Chinolinkörper  
eintheilen einerseits in 1) solche die von Orthoamido-

394 Beyer: Ueber  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin u. die Synthese phenylenderivat, und andererseits 2) solche, die von Phenylderivaten ausgehen.

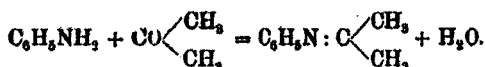
Zu der ersten Klasse gehören die Synthesen von Baeyer: Carbostyryl aus o-Amidophenylpropionsäure<sup>1)</sup>, Chinolin aus o-Amidozimtaldehyd<sup>2)</sup>, und von Friedländer aus o-Amidobenzaldehyd einerseits und gewissen Aldehyden und Ketonen andererseits<sup>3)</sup>.

Zu der zweiten Klasse zählen die Synthesen von Königs: Chinolin aus Acroleinanilin<sup>4)</sup>, von Skraup: Chinolin aus Anilin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure<sup>5)</sup>, von Döbner und von Miller: Chinaldin aus Anilin und Paraldehyd<sup>6)</sup>, von Knorr: Oxychinaldin aus Anilin und Acetessigäther<sup>7)</sup>.

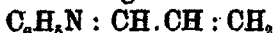
Einen neuen Beitrag zu dieser letzten Klasse von Synthesen glaube ich in den nachfolgend beschriebenen Versuchen gebracht zu haben. —

Mit Versuchen beschäftigt, welche die Synthese von Indolderivaten zum Endzweck hatten, fasste ich die Base

$C_6H_5N=C\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$  in's Auge, die nach Engler und Heine<sup>8)</sup> und Pauly<sup>9)</sup> aus Anilin, Aceton und Phosphorsäure oder aus salzsaurem Anilin und Aceton bei höheren Temperaturen entstehen soll:



Da diese Base als ein Analogon des — wie man annimmt — der Skraup'schen Chinolinsynthese zu Grunde liegenden Acroleinanilin aufgefasst werden kann:



so war es nicht undenkbar, dass aus derselben durch Oxydation mit Nitrobenzol ein Indolabkömmling entstehen konnte, ähnlich wie aus dem Acroleinanilin Chinolin entsteht. Das problematische Indolderivat konnte ein mit dem Methylketol identisches oder isomeres Produkt sein:

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 12, 460, 1820; 17, 960.

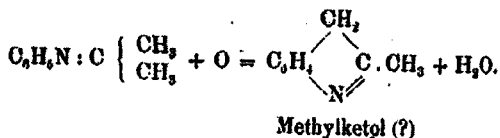
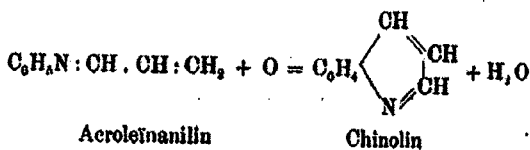
<sup>2)</sup> Das. 16, 2207.    <sup>3)</sup> Das. 15, 2574; 16, 1833.

<sup>4)</sup> Das. 13, 911; 14, 100, 1856.    <sup>5)</sup> Wiener Monatsh. 2, 141.

<sup>6)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 16, 2464.    <sup>7)</sup> Das. 16, 2593.

<sup>8)</sup> Das. 6, 642.    <sup>9)</sup> Ann. Chem. Pharm. 187, 222.





Zur experimentellen Prüfung dieses Gedankens schloss ich entsprechende Mengen salzsaures Anilin mit Aceton und Nitrobenzol in Röhren ein, die ich mehrere Stunden auf  $180^\circ$ — $200^\circ$  erhitze. Den braunen dickflüssigen Röhreninhalt verdünnte ich mit Wasser und entfernte überschüssiges Nitrobenzol, Aceton und dessen Condensationsprodukte mit Wasserdampf. Hierauf alkalisirte ich und trieb das ausfallende ölige Basengemisch ebenfalls mit Wasserdampf über. In der Retorte verblieb ein harziger Rückstand, der zur Untersuchung nicht einlud. Das eigenthümlich riechende Destillat enthielt, wie leicht nachzuweisen war, unverändertes Anilin in ziemlich grosser Menge. Es wurde deshalb in Alkohol gelöst, und diese Lösung mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt. Sofort fiel ein gelbes Pikrat nieder, welches gründlich mit Alkohol gewaschen und getrocknet wurde. Mit Natronlauge zersetzt, lieferte es eine mit Wasserdämpfen überzutreibende, farblose, ölige Base von — in der Wärme ausgesprochenem — Chinolingeruch. Dieselbe siedete bei  $264^\circ$ — $265^\circ$  und erwies sich in der That bei der Analyse als ein Chinolinabkömmling der Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$ .

Bei mannigfach variirten Versuchen, die immerhin ziemlich unbedeutende Ausbeute an der neuen Base zu steigern, Arbeiten in Autoklaven, Anwendung von Condensations- und anderen Oxydationsmitteln, fand ich, dass die Reaction auch in concentrirt salzsaurer Lösung schon bei Wasserbadtemperatur und bei allen Modificationen auch ohne Zusatz von Nitrobenzol von Statten ging. Sowohl beim Arbeiten in Röhren unter Druck als auch bei Wasserbadtemperatur

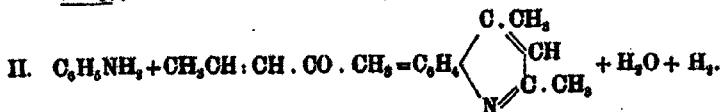
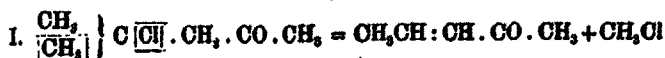
hatte ich, bei Anwendung überschüssiger Salzsäure, stets das Auftreten eines mit grünesäuer Flamme brennenden Gases — Chlormethyl — beim Arbeiten in Autoklaven mit trockenem salzsauren Anilin, also ohne überschüssige Salzsäure — eines mit schwach leuchtender Flamme brennbaren Gases bemerkt. Letzteres war indifferent gegen Brom, also wohl ein gesättigter Kohlenwasserstoff.

Auch aus Mesityloxyd und Anilin erhielt ich, wie ich schon in meiner ersten vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> angab, die Chinolinbase. Dieselbe mit 11 Atomen Kohlenstoff konnte aus Anilin und Aceton nur derart entstanden sein, dass zunächst zwei Moleküle des Letzteren sich condensirten, und dass von diesem Condensationsprodukt, welches mit Anilin weiter reagirte, ein Kohlenstoffatom in irgend einer Form abgespalten wurde. Eine Stütze für diese Annahme schien mir das eben angedeutete Auftreten von Chlormethyl resp. Kohlenwasserstoffen beim Oeffnen der Röhren zu sein.

Aus dem nach Pinner<sup>2)</sup> aus zwei Mol. Aceton mit Salzsäure zunächst entstehend gedachten Condensationsprodukte:



wurde also vielleicht zunächst Chlormethyl abgespalten unter Bildung des „Aethylidenacetons“, welches sich dann weiter mit Anilin zu einem dimethylirten Chinolin condensirte.



Musste nun Formelgleichung I von vornherein etwas gezwungen erscheinen, so konnte doch Gleichung II als Analogon zu den Chinolinsynthesen von Skraup, sowie von Döbner und v. Miller den Thatsachen entsprechen, denn ebenso wie gewisse Aldehyde der Akrylsäurereihe (Acrolein — Skraup,

<sup>1)</sup> Dies Journ. [2] 31, 47.

<sup>2)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 14, 1073.

Orotonaldehyd — Döbner etc.) mit aromatischen Amidokörpern sich zu Chinolinderivaten condensiren, waren auch vielleicht die Ketone dieser Reihe zu einer solchen Condensation befähigt.

Entsprach diese Idee dem wirklichen Verlauf der Reaction, so musste die Base  $C_{11}H_{11}N$  auch entstehen, wenn man das Condensationsprodukt von Acetaldehyd mit Aceton, in welchem man, nach Analogie der Untersuchungen von Claisen über die Condensationen von Aldehyden mit Ketonen, das Methylketon der Krotonsäure „Aethylidenaceton“ erwarten durfte, auf Anilin einwirken liess.



Nach den Arbeiten von Claisen und seinen Schülern entstehen stets, wenn Aldehyde auf Ketone der Formel  $CH_3COR$  unter dem Einfluss von Condensationsmitteln einwirken, Ketone mit doppeltgebundenem Kohlenstoffatom (bei Anwendung von  $HCl$  deren chlorhaltige Zwischenprodukte):



Ebenso wirken die Aldehyde auf Körper ein, welche ein an ein oder zwei Carbonyle gebundenes Methylene enthalten, z. B.  $CH_3CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$  u. dergl.

Wenn es nun auch Claisen nicht (ebensowenig wie mir bei speziellen Versuchen) gelang, aus dem Condensationsprodukt von Aldehyd mit Aceton und Salzsäure oder Alkali, einen Körper von der Formel des Aethylidenacetons zu isoliren, so lag doch kein Grund vor, anzunehmen, dass die Reaction in diesem Falle abweichend von der aus einer grossen Zahl von Einzelfällen abgeleiteten Regel verlaufen sollte.

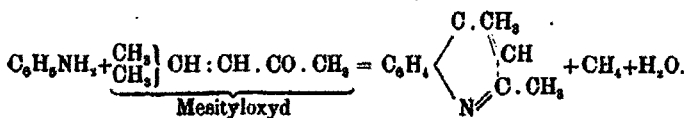
Auf Grund dieser Erwägungen liess ich das durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in das Gemisch molekularer Mengen von Aldehyd und reinem Aceton (aus der Bisulfidverbindung) erhaltene Produkt auf salzsaures Anilin bei Wasserbadtemperatur einwirken. Das Resultat entsprach vollkommen meinen Erwartungen, ich erhielt reichliche Ausbeuten meiner bei  $264^\circ - 265^\circ$  siedenden Base, ohne dass ich das Auftreten von Chlormethyl oder die Entwicklung eines anderen Gases hätte beobachten können.

Als ich zu einem Gegenversuch ganz reines Aceton

für sich allein mit salzsaurem Anilin bei Wasserbadtemperatur zusammenbrachte, erhielt ich keine Spur einer Chinolinbase. Dasselbe negative Resultat wird erhalten, wenn man Mesityloxyd bei Wasserbadtemperatur auf salzsaures Anilin einwirken lässt.

Bringt man jedoch Mesityloxyd unter Druck und hoher Temperatur ( $180^{\circ}$ — $200^{\circ}$ ) mit letzterem zusammen, so entsteht, wie ich schon in meiner vorläufigen Mittheilung (s. oben) angab, in kleiner Menge die Chinolinbase. Ebenso wirkt reines Aceton unter Druck bei  $180^{\circ}$ — $200^{\circ}$ , wie später Engler und Riehm<sup>1)</sup> gefunden haben. Auf Grund von Versuchen, die diese Temperatur nicht erreichten, glaubte ich die Angaben dieser Herren bestreiten zu müssen<sup>2)</sup>. Inzwischen habe ich mich überzeugt, dass die unter den von Engler angegebenen Verhältnissen in kleiner Menge gebildete Base identisch ist mit der aus Aldehyd, Aceton und Anilin bei Wasserbadtemperatur entstehenden. Nach den äusseren Erscheinungen sind beide Reaktionen verschieden, indessen lassen sie sich, wie ich am Schluss der Arbeit erörtern werde, nach demselben Princip erklären.

Das bei Anwendung reinen Acetons und Mesityloxyds auftretende Gas haben Engler und Riehm als Grubengas charakterisirt. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Bei dem oben beschriebenen Versuch wo ich aus Aceton allein mit salzsaurem Anilin bei Wasserbadtemperatur unter Entwicklung von Chlormethyl die Base erhalten hatte, war ein Aceton zur Anwendung gekommen, welches nicht durch Ueberführen in die Bisulfitverbindung gereinigt worden war (von Kahlbaum II. Qual.). Dasselbe siedete auch im besten Colonnenapparat constant bei  $56^{\circ}$ — $58^{\circ}$  und gab, wie ich mich schon damals überzeugt hatte, nicht die Alde-

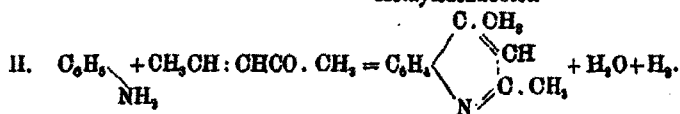
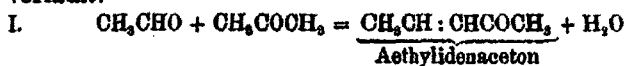
<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 18, 2245.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 32, 489.

Hydreaktion. Trotzdem muss es einen aldehydliefernden Körper enthalten, wahrscheinlich Methylacetal  $\text{CH}_3\text{CH} \begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$ , wodurch sich das Auftreten reichlicher Mengen von Chlormethyl bei dem betreffenden Versuch erklärt. Nach einer gütigen Privatmittheilung erhielt Herr Dr. von Gerichten aus ebendemselben Aceton mit Ammoniak und Acetessigäther den Dihydrocollidindicarbonsäureäther von Hantzsch in bemerkenswerthen Mengen, wodurch ebenfalls der Nachweis der Anwesenheit eines aldehydliefernden Körpers in demselben erbracht ist; Aceton allein liefert den Hantzsch'schen Körper nicht.

Dass das betr. Aceton sich von dem beigemengten Methylacetal nicht durch fraktionirte Destillation trennen lässt, erklärt sich daraus, dass die Siedepunkte beider sehr nahe bei einander liegen.

Die aus Aldehyd Aceton und Anilin unter dem Einfluss von Salzsäure erhaltene Base  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$  siedete constant bei  $264^\circ$ — $265^\circ$ , enthielt also keine Beimengung des Chinaldins von Döbner und v. Miller, welches bekanntlich aus Anilin und Aldehyd allein entsteht, um ein Kohlenstoffatom ärmer ist und um  $25^\circ$  niedriger siedet. Diese Thatsache macht es wahrscheinlich, dass die Reaction nach folgenden Gleichungen verläuft:

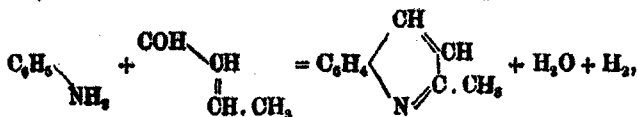


Den unten beschriebenen Untersuchungen vorgreifend, will ich hier bemerken, dass die Base in der That ein im Pyridinkern substituirtes  $\alpha$ - $\gamma$  Dimethylchinolin ist, und dass das Carbonylkohlenstoffatom des problematischen Aethylidenacetons — wie ich bei der Beschreibung der analogen Synthesen des Cincholepidins und des  $\gamma$ -Phenylchinaldins zeigen werde, in die  $\gamma$ -Stellung zum Stickstoff tritt.

Hierdurch wird die Analogie meiner Synthese mit der von Döbner und von Miller deutlich hervorgehoben;

#### 400 Beyer: Ueber $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin u. die Synthese

auch bei dieser tritt das Formylkohlenstoffatom des Crotonaldehydes nicht in  $\alpha$ -, sondern in die  $\gamma$ -Stellung zum Stickstoff:



und wie bei dieser Synthese, so scheint auch bei der meinigen der nach der Formel frei werdende Wasserstoff zu Reduktionswirkungen verbraucht zu werden.

Durch den Nachweis, dass der Synthese der Base  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$  ein Condensationsprodukt des Aldehyds mit Aceton zu Grunde liege, war die Frage nahe gelegt, ob nicht alle diejenigen Condensationsprodukte von Aldehyden mit Ketonen (oder ketonartigen Körpern), in welchen man Ketone der Akrylsäurereihe erwarten durfte, mit aromatischen Amidokörpern Chinolinderivate liefern würden. Die bejahende Antwort auf diese Frage eröffnete die Aussicht auf die Synthese einer grossen Reihe von Chinolinkörpern. Je nach der Anwendung anderer Amidokörper an Stelle des Anilins, anderer Aldehyde an Stelle des Acetaldehyds und anderer Ketone an Stelle des Acetons, müssten verschiedenartige Chinolinderivate entstehen. Das Experiment scheint diese Voraussetzungen zu bestätigen.

Ich beschreibe im Folgenden die Einwirkung von Anilin auf Aldehyd und Aceton und die Darstellung des resultirenden  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolins;

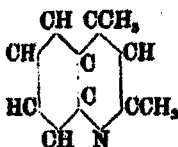
die Einwirkung von Anilin auf Formaldehyd und Aceton: die Synthese des Cincholepidins;

die Einwirkung von Anilin auf Aldehyd und Acetophenon die Synthese des  $\gamma$ -Phenylchinaldins.

Das Studium der aus den Toluidinen, Acetaldehyd und Aceton entstehenden Toluidimethylchinoline hat Herr Pfitzinger<sup>1)</sup> unternommen, die aus  $\beta$ -Naphthylamin nach der gleichen Reaktion entstehende Base, Schmelz. 126°—127°, untersucht Herr Reed im hiesigen Laboratorium<sup>2)</sup>. Theoretische Erörterungen über den Verlauf der Reaktion gedenke ich am Schluss der experimentellen Angaben zu bringen.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 32, 246. (1885).    <sup>2)</sup> Das. S. 690. (1885).

Das  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin  $C_{11}H_{11}N$ .



Zur Darstellung dieser Base habe ich mich mit Vortheil des folgenden Verfahrens bedient: In das der Gleichung  $CH_3CHO + CH_3COCH_3 = CH_3CH:CH.COCH_3 + H_2O$  entsprechende Gemisch von Paraldehyd und Aceton (von letzterem wird ein kleiner Ueberschuss angewandt) leitet man trockenes Salzsäuregas unter Abkühlen bis zur Sättigung ein und lässt das Gemisch einen oder zwei Tage stehen. Alsdann giesst man dasselbe allmählich zu einer Lösung von Anilin in dem doppelten Gewicht concentrirter Salzsäure. Das Gewicht des Anilins bemisst man so, dass im Verhältniss zur Gleichung (s. u.) ein mässiger Ueberschuss des Aldehyd-Acetongemisches vorhanden ist. Alsdann erwärmt man das Gemenge mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Gewöhnlich wandte ich 120,0 Paraldehyd auf 200,0 Aceton, 200,0 Anilin und 400,0 concentrirte Salzsäure an. Es ist selbstverständlich, dass zur Darstellung der Base  $C_{11}H_{11}N$  das mit Methylacetal verunreinigte Aceton verwandt werden kann. Die Ausbeute an der Base ist eine gute. Wie ich schon oben angegeben, scheint die Reaction nach folgender Gleichung zu verlaufen:



Um aus dem Produkt der Reaction die reine Base zu isoliren, entfernt man nach dem Verdünnen mit Wasser zunächst die immer auftretenden Condensationsprodukte des Acetons, die sich sofort durch den Geruch zu erkennen geben, mit Wasserdampf. Alsdann wird alkalisirt und nochmals mit Wasserdampf destillirt, bis keine öligen Basen mehr übergehen. In der Retorte bleiben dem harzartige Massen zurück. Das übergegangene Oel wird nach dem Trocknen mit Stangenkali der fraktionirten Destillation unterworfen. Statt dieses Verfahrens kann man das Reaktionsgemisch auch direkt

alkalisiren, das ausfallende Oel abheben oder mit Aether ausschütteln und dasselbe nach dem Trocknen fraktioniren, nur wird man alsdann durch die in den Destillationsgefässen auftretenden Harzmassen belästigt. Bei letzterem Verfahren bemerkt man übrigens das Auftreten einer oberhalb des Siedepunktes der Base  $C_{11}H_{11}N$  mit übersublimirenden Base, in der ich einen Dichinolinkörper vermüthe. Bei ersterem Verfahren verbleibt er wahrscheinlich als nichtflüchtig mit Wasserdampf bei den Harzmassen.

Beim Fraktioniren sammeln sich rasch grössere Antheile beim Siedepunkt des Anilins  $180^\circ$  und dem der Base  $265^\circ$ . Die letzteren werden zur Reinigung in verdünnter Schwefelsäure gelöst, und diese Lösung mit Kaliumbichromat im Ueberschuss versetzt und gekocht. Aus dem Filtrat schießt das Chromat der Base beim Erkalten in der unten beschriebenen Form an; durch Alkali wird aus demselben die Base in Freiheit gesetzt.

Rascher als durch fraktionirtes Destilliren kommt man zum Ziele, wenn man die mit Wasserdampf übergetriebenen Basen in Alkohol löst und diese Lösung so lange mit einer heissen alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Den letzteren sammelt man auf einem Saugfilter und wäscht ihn mehrmals mit Alkohol aus. Nach dem Trocknen wird das Pikrat mit heisser Natronlauge zersetzt, und die ausgeschiedene Base mit Wasserdampf übergetrieben. Dieselbe ist — so dargestellt — sofort rein und enthält keine Spur Anilin mehr. Nachdem sie über Stangenkali getrocknet ist, geht sie bei  $264^\circ$ — $265^\circ$  constant über.

Die reine Base stellt ein farbloses lichtbrechendes Oel dar, welches in der Kälte schwach süslich — beim Erhitzen stärker — nach Chinolin riecht. Ihr Siedepunkt liegt wie bemerkt bei  $264^\circ$ — $265^\circ$  (uncorr.). Ihr spezifisches Gewicht ist 1,0611 bei  $15^\circ$ . Mit Wasserdampf ist sie — wie aus der Beschreibung ihrer Darstellung hervorgeht — wenn auch etwas schwierig — flüchtig. Gegen salpetrige Säure erweist sie sich vollkommen indifferent, zeigt also den Charakter einer tertiären Base, als welche sie auch durch ihr unten beschriebenes Verhalten gegen Jodalkyle erkannt wird.



Analysen:

- I. 0,1865 Grm. Substanz gaben 0,5755 CO<sub>2</sub> u. 0,1295 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,2055 Grm. Substanz gaben 0,6333 CO<sub>2</sub> u. 0,1389 H<sub>2</sub>O.  
 III. 0,3935 Grm. Substanz gaben 32 Ccm. feuchten N bei 20° und 751 Mm. Druck.  
 IV. 0,2375 Grm. Substanz gaben 18,8 Ccm. feuchten N bei 16° und 752 Mm. Druck.

Berechnet für:	Gefunden:			
C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N	I.	II.	III.	IV.
C <sub>11</sub> = 182 = 84,08 %	84,12 %	84,04 %	—	—
H <sub>11</sub> = 11 = 7,00 %	7,72 %	7,49 %	—	—
N = 14 = 8,92 %	—	—	9,19 %	9,12 %
157	100,00			

Das Platinsalz (C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N.HCl)<sub>3</sub>PtCl<sub>3</sub>.

Versetzt man eine salzsaure Lösung der Base mit einer Lösung von Platinchlorid, so fällt sofort das Doppelsalz in kleinen fast weissen Nadelchen aus. Aus verdünnter siedender Salzsäure umkrystallisirt, wird es in kleinen röthlich fleischfarbenen Nadeln erhalten. Zur Analyse wurden dieselben erst mit Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Nach 1½ stündigem Trocknen bei 110° hatten sie nichts an Gewicht verloren, waren also für krystallwasserfrei zu halten (Analyse I). Bei einer zweiten Darstellung erhielt ich das Salz in Gestalt röthlichgelber glänzender Nadeln, die abweichend vom ersten Präparat Krystallwasser enthielten. Vielleicht ist hier der Concentrationsgrad der Salzsäure, aus welcher das Salz umkrystallisirt wird, von Einfluss. Bei längerem Stehen über Schwefelsäure, sehr rasch beim Erhitzen auf 100°—110° verlor es sein Krystallwasser und veränderte dabei die Farbe in hell fleischfarbengelb. Das Doppelsalz schmilzt bei 229°.

Analysen:

- I. 0,3930 Grm. Subst. hinterliessen nach dem Glühen 0,1056 Grm. Platin.  
 II. 1,1640 Grm. Substanz verloren bei ½ stündigem Trocknen bei 110° 0,0510 an Gewicht und hinterliessen 0,3995 Grm. Platin.

Berechnet für:	Gefunden:	
(C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N.HCl) <sub>3</sub> PtCl <sub>3</sub>	I.	II.
Pt = 26,90 %	26,87 %	26,90 %
2H <sub>2</sub> O = 4,74 %	—	4,88 %
		26*

Das Pikrat  $C_{11}H_{11}N \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$ .

Wird eine alkoholische oder ätherische Lösung der Base mit einer alkoholischen oder ätherischen Pikrinsäurelösung versetzt, so fällt das Pikrat (manchmal zunächst als Oel) in gelben Nadelchen aus. Aus siedendem Alkohol, in dem es schwer löslich ist, krystallisirt es in hübschen Nadeln; aus Aceton, in dem es sich leichter löst in flachen glänzenden Nadeln. Da Zersetzungs- und Schmelztemperatur der Verbindung nahe bei einander liegen, so erhält man je nach schnellem oder langsamem Erhitzen verschiedene Schmelzpunkte. Nur bei ziemlich rasch steigendem Thermometer erhält man stets den Schmelzpunkt  $190^\circ$ .

Zur Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisirtes und bei  $110^\circ$  getrocknetes Präparat verwandt.

## Analysen:

I. 0,3018 Grm. Subst. gaben 0,5778  $CO_2$  und 0,1042 Grm.  $H_2O$ .  
 II. 0,1229 Grm. Subst. gaben 0,2888 Grm.  $CO_2$  ( $H_2O$  Bestimmung verungl.)

III. 0,1914 Grm. Subst. gaben 25 Ccm. feuchten N bei  $14^\circ$  und 729 Mm. Druck.

IV. 0,3616 Grm. Subst. gaben 46 Ccm. feuchten N bei  $14^\circ$  und 759 Mm. Druck.

Berechnet für:	Gefunden:.			
	I.	II.	III.	IV.
$C_{11}H_{11}N \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$				
$C_{11} = 52,85\%$	52,80%	52,96%	—	—
$H_{14} = 3,63\%$	3,64%	—	—	—
$N_1 = 14,51\%$	—	—	14,71%	14,98%
$O_7 = 29,01\%$	—	—	—	—
100,00				

Das Bichromat  $(C_{11}H_{11}N)_2Cr_2O_7H_2$ .

Wird eine schwefelsaure Lösung der Base mit einer Lösung von saurem chromsaurem Kali versetzt, so fällt das Chromat in kleinen gelben Nadeln aus. Aus heissem Wasser, in welchem es schwer löslich ist, krystallisirt es in prachtvollen, mehrere Centimeter langen gelbrothen Nadeln, die sich beim Aufbewahren am Licht missfarben braun färben. Das Chromat schmilzt bei  $172^\circ$  unter Zersetzung.

Analysen:

I. 0,9570 Grm. Substanz (im Exsiccator getrocknet — im Trockenschrank bei  $100^{\circ}$ — $110^{\circ}$  trat Geruch nach freier Base auf —) hinterliessen nach dem Glühen 0,2770 Grm.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

II. 0,2488 Grm. Substanz hinterliessen 0,0738 Grm.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Berechnet für:	Gefunden:	
$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}_2$	I.	II.
$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 28,57\%$	28,99 %	28,82 %

Das Zinkdoppelsalz  $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{ZnCl}_2$

wird erhalten durch Zusammenbringen nicht zu verdünnter wässriger Lösungen der salzsauren Base und Zinkchlorid. Aus siedendem Wasser, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, wird das Salz in prachtvollen, farblosen, mehrere Centimeter langen Nadeln erhalten. Die Verbindung enthält Krystallwasser, welches bei  $110^{\circ}$  entweicht. Bei  $200^{\circ}$  schmilzt es noch nicht.

Analyse:

0,9025 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen bei  $110^{\circ}$  0,0418 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  ab und lieferten 0,1375 Grm.  $\text{ZnO}$ .

(Das Zink wurde aus der Lösung des Salzes als Carbonat gefällt und dieses durch Glühen in  $\text{ZnO}$  übergeführt.)

Berechn. f. $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{ZnCl}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ :	Gefunden:
$\text{H}_2\text{O} = 4,90\%$	4,57 %
$\text{ZnO} = 14,72\%$	15,23 %

Das Bisulfat  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H}_2$

fällt nach kurzer Zeit in Nadelchen nieder, wenn man die Base in mässig verdünnter Schwefelsäure zur ziemlichen Concentration löst. Beim geringen Zusatz von Wasser löst es sich jedoch mit Leichtigkeit wieder auf. Beim ruhigen Verdunsten der Lösung krystallisirt es in schönen grossen Prismen, die, in heissem Alkohol gelöst, in feinen centimeterlangen Nadeln anschliessen. Das allerdings einige Zeit über Schwefelsäure aufbewahrte Salz schien kein Krystallwasser zu enthalten, denn es verlor beim  $\frac{1}{3}$ stündigem Trocknen bei  $100^{\circ}$ — $110^{\circ}$  nichts an Gewicht.

Analyse:

0,4000 Grm. Substanz lieferten 0,3660 Grm.  $\text{BaSO}_4 = 0,1508$  Grm.  $\text{SO}_4$

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H}_2$ :	Gefunden:
$\text{SO}_4 = 37,65\%$	37,70%

Das Jodmethylat  $C_{11}H_{11}N \cdot CH_2J$ .

Als tertiäre Base reagirt die Verbindung  $C_{11}H_{11}N$  mit den Alkylhaloiden und zwar mit grosser Leichtigkeit mit Jodmethyl. Wird letzteres mit der Base in ätherischer Lösung im Verhältniss ihrer Molekulargewichte zusammengebracht, so findet bei einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur das Abscheiden gelber Nadeln statt; diese Abscheidung dauert durch mehrere Tage an. Die Nadeln sind ganz rein und brauchen zur Analyse nur mit Aether gewaschen und getrocknet zu werden. In warmem Alkohol sind dieselben leicht löslich und scheiden sich schwer — auf Zusatz von Aether sofort — wieder ab. In Wasser sind sie mit Leichtigkeit löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $225^{\circ}$ — $226^{\circ}$ .

## Analyse:

0,3745 Grm. Subst. lieferten 0,2968 Grm.  $AgJ = 0,1601$  Grm. J.

Berechnet für  $C_{11}H_{11}N \cdot CH_2J$ :

Gefunden:

42,47 %

42,75 %

Wird das Jodmethylat in verdünnte Natronlauge eingetragen, so scheidet sich zunächst ein Oel ab. Lässt man die alkalische Emulsion an der Luft stehen, so verwandelt sich dieses Oel in eine feste dunkelmetallglänzende Masse, die sich in Alkohol mit prächtig violettblauer Farbe löst. Diese Lösung färbt Seide und Wolle intensiv violettblau, doch wird schon durch schwache Säuren diese Farbe wieder zerstört. — Wir haben es hier ohne Zweifel mit einer dem Cyanin ähnlichen Verbindung zu thun.

Das Jodäthylat  $C_{11}H_{11}N \cdot C_2H_5J$ .

Zur Darstellung dieser Verbindung schloss ich gleiche Moleküle Jodäthyl und Base in ätherischer Lösung im Rohr ein und erhitzte einige Stunden im Wasserbad. Beim Erkalten war das ganze Rohr mit centimeterlangen Nadeln von strohgelber Farbe durchsetzt. Dieselben wurden abgesaugt und — da sie nicht ganz rein zu sein schienen — aus heissem Alkohol, in dem sie ziemlich leicht löslich sind, umkrystallisirt. Beim Erkalten schoss die Verbindung in kleinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt  $214^{\circ}$  an. Unter den beim Jodmethylat

beobachteten Bedingungen liefert auch das Jodäthylat ein Cyanin.

Analyse:

0,1680 Grm. Subst. lieferten 0,1245 Grm. AgJ = 0,0673 Grm. J.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NC_2H_5J$ :	Gefunden:
40,57 %	40,96 %.

Condensationsprodukt der Base mit Phtalsäureanhydrid:

Das „Phtalon“  $C_{11}H_9N \left( \begin{matrix} CO \\ C_6H_4 \\ CO \end{matrix} \right)$ .

Um die Reaction der Base mit Phtalsäureanhydrid zu prüfen, vermischte ich die 2 Mol. des Letzteren entsprechende Mengen mit 1 Mol. Base und erhitze unter Zusatz von etwas Chlorzink mehrere Stunden auf 200°. Die Untersuchung des Productes zeigte indessen, dass nur 1 Mol. der Phtalsäure in Reaction getreten war und zwar, wie es nach den Untersuchungen von Jacobsen und Reimer<sup>1)</sup> über das Phtalon des Chinaldins wahrscheinlich ist — mit dem in der  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoff befindlichen Methyl.

Das Product der Reaction, eine braunroth gefärbte steinharte Schmelze, wurde zerkleinert und in concentrirter Schwefelsäure bei 100° gelöst. Giesst man diese Lösung langsam — bei zu raschem Zugiessen erfolgt Verharzung — in kaltes Wasser, so fallen schmutziggelbe Flocken nieder. Nachdem sie auf dem Saugfilter von der sauren Lösung befreit wurden, werden sie zunächst aus Eisessig, dann aus Benzol und zuletzt aus siedendem Alkohol, in dem sie ziemlich schwer löslich sind, umkrystallisirt und so in Form schöner gelbrother Nadeln vom Schmelzpunkt 237°—238° erhalten. In Aceton und Chloroform sind sie ziemlich leicht löslich. Das Phtalon zeigt die Eigenschaften eines werthvollen gelben Farbstoffes.

Analysen:

I. 0,1595 Grm. Subst. gaben 0,4650 Grm. CO<sub>2</sub> u. 0,0700 Grm. H<sub>2</sub>O.

II. 0,1285 Grm. Subst. gaben 0,3755 Grm. CO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O Best. verungl.)

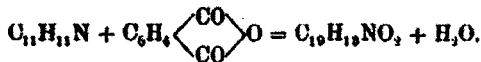
III. 0,1605 Grm. Subst. gaben 7 Ccm. feuchten N bei 12° und 751 Mm. Druck.

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 16, 523. 2605.

408 Beyer: Ueber  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin u. die Synthese

Berechnet für $C_{11}H_9N \left( \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ CO \end{smallmatrix} \right)$ :	I.	Gefunden: II.	III.
$C_{10} = 228 = 79,44 \%$	79,51 %	79,68 %	—
$H_{13} = 18 = 4,52 \%$	4,82 %	—	—
$N = 14 = 4,90 \%$	—	—	5,17 %
$O_2 = 32 = 11,14 \%$	—	—	—
387 100,00			

Diese Analysen zeigen, dass die Reaktion im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen ist:



Die Sulfonsäure der Base:  $C_{11}H_{10}N \cdot SO_2OH$ .

Die Darstellung der Sulfonsäuren der Base hatte ein doppeltes Interesse. Einerseits boten sie das Ausgangsmaterial zu den entsprechenden Oxyderivaten der Base, andererseits lieferte vielleicht die Oxydation derselben in alkalischer Lösung — nach Analogie der Oxydation der Chinolinorthosulfonsäure von Fischer und Renouf<sup>1)</sup> bessere Resultate, als sie diejenige der freien Base in einem Vorversuch geliefert hatte.

Die Sulfonirung geht leicht von Statten. Die Base wird langsam in die dreifache Gewichtsmenge rauchender Schwefelsäure eingetröpfelt, in der sie sich unter beträchtlicher Erwärmung klar löst. Diese Lösung wird so lange im Oelbad auf 100°—130° erhitzt, als noch eine herausgenommene Probe beim Alkalisiren Base abscheidet. Nach mehreren Stunden ist dies nicht mehr der Fall.

Die Lösung wird alsdann in das drei- bis vierfache Volumen kalten Wassers gegossen. Nach dem Erkalten scheidet sich der grössere Theil der Säure krystallinisch aus; den Rest gewinnt man, indem man die Mutterlauge mit Barythydrat neutralisirt, bei Siedhitze von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirt und aus dem Filtrat den Baryt genau mit Schwefelsäure ausfällt. Nach dem Eindampfen des Filtrates auf ein geringes Volumen krystallisirt der Rest der Säure aus. Mehrmals mit Thierkohle behandelt und umkrystallisirt,

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 17, 755.

wird sie in weissen rhombischen Tafeln oder in flachen Nadeln erhalten, die bei  $300^{\circ}$  noch nicht schmelzen. Die Säure hat einen intensiv und nachhaltig bitteren Geschmack.

Ihre Salze sind fast alle leicht löslich. Das Barytsalz krystallisirt erst bei ziemlicher Concentration in Warzen von feinen Nadelchen, das Kalksalz schied sich bei längerem Stehen einer mit Chlorcalcium versetzten Lösung des Ammoniaksalzes der Säure in kleinen Nadeln, das Kalisalz beim Stehen der Lösung der Säure — bis zur ziemlichen Concentration — in Kalilauge, als weisse Krystallmasse ab. Mit essigsaurem Kupfer liefert die Säure erst in der Siedhitze einen grünlichen pulverigen Niederschlag.

Analysen der Säure:

I. 0,4700 Grm. Subst. gaben 23,8 Ccm. feuchten N bei  $11^{\circ}$  und 753 Mm. Druck = 0,02715 Grm. N.

II. 0,3875 Grm. gaben nach Carius 0,3785  $\text{BaSO}_4$  = 0,0513 Grm. S.

Berechnet für:	Gefunden:	
$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{OH}$	I.	II.
N = 5,90 %	5,77 %	—
S = 18,50 %	—	18,23 %

Die Oxybase  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}(\text{OH})\text{N}$  (Dimethyloxychinolin).

Zur Darstellung derselben wurde die Sulfonsäure in die sechsfache Menge geschmolzenes Natron — dem wenig Wasser zugesetzt worden war — unter fleissigem Umrühren langsam eingetragen. Unter Abscheidung eines harzartigen Körpers entstand eine grünliche Schmelze. Sobald chinolinartig riechende Dämpfe auftraten, wurde die Operation unterbrochen. Die in Wasser gelöste Schmelze wurde mit Schwefelsäure angesäuert, das Filtrat mit Sodalösung übersättigt, und die Emulsion mit Wasserdampf destillirt. In der Retorte verblieb wenig eines harzartigen, zur Untersuchung nicht einladenden Körpers. Das Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt, welcher nach dem Verdunsten ein zu radial geordnetes, grünen Nadeln erstarrendes Oel hinterliess. Dasselbe hatte einen theils phenol-, theils chinolinartigen Geruch. Als Phenol löste sich der neue Körper in Alkalien und als Base in Säuren. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei  $44^{\circ}$ .

In Wasser ist sie wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Da die Ausbeute an Oxybase bei diesem ersten Versuch eine sehr schlechte war, so beschränkte ich mich auf eine Platinbestimmung im Platindoppelsalz. Dasselbe fällt in Gestalt gelber Nadelchen nieder, wenn die salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt wird.

Das mit Alkohol und Aether gewaschene Doppelsalz gab einen Platingehalt, der auf eine Verbindung mit 2 Mol. Krystallwasser stimmte:

Analyse:	
0,4065 Grm. Subst. hinterlassen nach dem Glühen 0,0985 Grm. Platin.	
Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{11}H_{10}(OH)N \cdot HCl)_2PtCl_6 + 2H_2O$	
Pt = 24,57 %	24,23

Die Sulfonsäure und die Oxybase gedenke ich zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung zu machen, insbesondere um festzustellen, ob bei der Sulfurirung und Schmelze nicht, was das Wahrscheinliche ist, mehrere isomere Körper entstehen.

#### Die Oxydation der Base $C_{11}H_{11}N$ .

Wenn auch nach der Art ihrer Synthese angenommen werden dürfte, dass die Base  $C_{11}H_{11}N$  ein im Pyridinkern dimethylirtes Chinolin sei, so entspricht doch ihre Formel auch einem mono-äthylirten Chinolin. Der nächste Weg, welcher zu einem klaren Einblick in die Constitution der Base führen könnte, war in der Oxydation derselben und in der Untersuchung der zu erwartenden Spaltungsprodukte gegeben. Nach den über die Oxydation von Chinolinbasen gemachten Erfahrungen waren drei Eventualitäten ins Auge zu fassen. Entweder 1) blieb die Oxydation auf ein oder beide Alkyle beschränkt, und es entstand eine Chinolincarbonsäure, oder 2) es wurde der Benzolkern unter Bildung einer Säure der Pyridinreihe oder 3) der Pyridinkern unter Bildung einer aromatischen Amidosäure — Anthranilsäure oder eines Derivates derselben — zerstört. Wesentlich ist dabei die chemische Natur des Oxydationsmittels, denn während übermangansaures Alkali in der Regel den Benzolkern



angreift, scheint ein Gemisch von Chrom- und Schwefelsäure seine oxydirende Wirkung — allerdings unter totaler Zerstörung des grössten Theiles der Base — auf die Alkyle zu beschränken, so dass der Chinolinkern selbst intakt bleibt.

So erhielten Hoogewerff und van Dorp aus dem  $\gamma$ -Methyl-, Döbner und von Miller aus dem  $\alpha$ -Methyl-, Riedel aus dem  $\beta$ -Aethylchinolin mittelst Chromsäure die entsprechenden Chinolincarbonsäuren. Dasselbe Agens wandte ich zunächst zur Oxydation an.

Je 12 Grm. der Base wurden in 80 Grm. Wasser suspendirt und durch concentrirte Schwefelsäure in Lösung gebracht. In einem Kölbchen wurde diese Lösung auf dem Sandbad am Rückflusskühler erhitzt, und durch einen Tropftrichter allmählich ein Gemisch von 30 Grm. Chromsäure in 50 Grm. Wasser und 46 Grm. concentrirte Schwefelsäure unter Umschütteln hinzuffliessen gelassen. Es scheidet sich hierbei zunächst das Chromat der Base in lockeren Nadelchen ab. Für den raschen Verlauf der Oxydation ist dieser Umstand wesentlich; denn wird das Oxydationsgemisch sofort vollständig zur Base gebracht, so scheidet sich das Chromat in harzigen Klumpen ab, die schwierig wieder aufgelöst werden. Nach ungefähr vierstündigem Kochen war alle Chromsäure verbraucht, aber eine herausgenommene Probe liess beim Alkalisiren durch den Geruch die Anwesenheit von noch viel unveränderter Base erkennen. Es wurde deshalb nochmals dasselbe Quantum des Chromsäuregemisches allmählich zugefügt, und erst nach weiterem vierstündigem Kochen schien alle Base oxydirt zu sein. Aus dem erhaltenen Produkt wurde zunächst etwas überschüssige Chromsäure durch schweflige Säure, alsdann das Chromoxyd durch überschüssiges Ammoniak entfernt, und der Niederschlag mehrmals mit grösseren Mengen Wassers ausgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden — zuletzt auf dem Wasserbad — eingedampft bis zur Trockene, und der Salzurückstand im Extraktionstrichter anhaltend mit siedendem Alkohol ausgezogen.

Der nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibende Rückstand wurde in Wasser gelöst und mit salpetersaurem

Silber versetzt. Es fiel das schwer lösliche Silbersalz der unten beschriebenen Säure nieder. Ein Theil desselben wurde aus sehr viel siedendem Wasser umkrystallisirt und zu den unten angeführten Analysen verwandt; der grössere Theil aber wurde in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Flüssigkeit wurde aufgeköcht und vom Schwefelsilber filtrirt. Das Filtrat hinterliess nach dem Eindampfen — zuletzt auf dem Wasserbad — eine gelbweisse Krystallkruste, die aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wurde. Es resultirten so schöne, noch etwas gelb gefärbte glänzende Blättchen. Nochmals aus Wasser mit Thierkohle umkrystallisirt, wurde die Substanz als ein weisses Krystallpulver erhalten, welches sich unter dem Mikroskop als aus kugeligen Aggregaten von Nadelchen bestehend erwies. Dieselben enthielten kein Krystallwasser, wenigstens verloren sie — über Schwefelsäure aufbewahrt — beim Trocknen bei  $100^{\circ}$ — $110^{\circ}$  Nichts an Gewicht. Die Nadelchen schmelzen bei  $240^{\circ}$ , wenig über dieser Temperatur erfolgt Zersetzung unter Gasentwicklung. Die Substanz erweist sich als eine Säure. In heissem Wasser, sehr viel weniger in kaltem, löst sie sich mit stark saurer Reaktion, die Lösung hat einen erst sauren, dann intensiv bitteren Geschmack. Andererseits zeigt sie noch basische Eigenschaften, denn verdünnte Mineralsäuren lösen sie mit Leichtigkeit auf. Die concentrirte Lösung in Salzsäure giebt auf Zusatz von Platinchlorid sofort oder nach einigem Stehen einen gelben Niederschlag. Das Kupfersalz fällt auf Zusatz von essigsaurem Kupfer zu der Säurelösung als grünes amorphes Pulver nieder. Barytwasser löst die Säure mit Leichtigkeit auf, doch ist das einmal abgeschiedene, in Nadelchen krystallisirte Barytsalz schwer wieder löslich. Die Säure sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen, doch verkohlt dabei der weitaus grösste Theil.

Die Analyse zeigt, dass die Säure die Zusammensetzung einer Lepidincarbonensäure hat, als welche sie auch durch ihr unten beschriebenes Verhalten beim Destilliren mit Kalkhydrat erkannt wird.



wurde auf die oben beschriebene Weise dargestellt. In Wasser ist dasselbe auch in der Siedhitze sehr schwer löslich, so dass es sehr grosser Mengen desselben bedarf, um eine sehr kleine Menge des Salzes zu lösen. Beim Erkalten scheidet sich dasselbe als krystallinisches Pulver ab, welches sich unter dem Mikroskop als aus weissen Nadelchen be-

## des Cincholepidins und des $\gamma$ -Phenylchinaldins. 413

stehend erweist, dieselben sind lichtbeständig, krystallwasserfrei und sowohl in Ammoniak als auch in verdünnter Salpetersäure leicht löslich.

### Analysen:

- I. 0,1670 Grm. Subst. gaben 0,8110 Grm.  $\text{CO}_2$  u. 0,0460 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0,1865 Grm. Subst. gaben 0,2550 Grm.  $\text{CO}_2$  u. 0,0450 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 III. 0,1485 Grm. Subst. hinterliessen 0,0545 Grm. Ag } nach dem  
 IV. 0,1885 Grm. Subst. hinterliessen 0,0895 Grm. Ag } Glühen.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	{	$\text{OH}_2$	Gefunden:			
	{	$\text{COOAg}$	I.	II.	IV.	V.
$\text{C}_{11} = 182 = 44,90\%$			45,34 %	44,46 %	—	—
$\text{H}_9 = 8 = 2,72\%$			2,78 %	3,19 %	—	—
$\text{N} = 14 = 4,76\%$			—	—	—	—
$\text{O}_7 = 82 = 10,88\%$			—	—	—	—
$\text{Ag} = 108 = 86,74\%$			—	—	86,70 %	86,86 %
294		100,00				

### Analyse der Säure $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}$

0,1975 Grm. Subst. gaben 0,8545 Grm.  $\text{CO}_2$  u. 0,0690 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_3$ :	{	$\text{OH}_2$	Gefunden:	
	{	$\text{COOH}$		
$\text{C}_{11} = 182 = 70,59\%$			70,38 %	
$\text{H}_9 = 9 = 4,81\%$			5,52 %	
$\text{N} = 14 = 7,49\%$			—	
$\text{O}_3 = 82 = 17,11\%$			—	
197		100,00		

Als eine Lepidincarbonensäure gibt sich die vorliegende Säure ferner zu erkennen durch die leicht zu bewirkende Spaltung in Kohlensäure und ein methyliertes Chinolin. — Wird die Säure innig mit Kalkhydrat in einem Verbrennungsröhr vermischt und erhitzt, so destillirt mit dem Wasser eine farblose ölige Base über, die indifferent gegen salpetrige Säure als tertiäre Base sich zu erkennen giebt. Das nach Chinolinbasen riechende Oel wurde mit Aether aufgenommen, die filtrirte Aetherlösung getrocknet und eingedunstet; der ölige Rückstand wurde nach der Methode von Pawlewski<sup>1)</sup> für kleine Substanzmengen destillirt. Es ging Alles bei 235°—238° über. Durch die Analyse des Platindoppelsalzes wurde die Base als ein methyliertes Chinolin erkannt. Dasselbe fiel in gelbrothen Nadelchen nieder, als die salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt wurde. Das Doppelsalz wurde mit Alkohol und Aether gewaschen und bei 100°—110° getrocknet.

### Analyse:

0,2635 Grm. Subst. hinterliessen nach dem Glühen 0,0745 Grm. Platin

Berechnet für $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ :	{	Gefunden:
Pt = 27,96 %		27,75 %

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 14, 89.

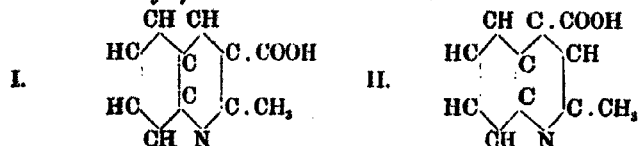
Das Platindoppelsalz schmolz bei  $280^{\circ}$ .

War nun durch die Oxydation der Base  $C_{11}H_{11}N$  zu der oben beschriebenen Lepidincarbonensäure erwiesen, dass sie ein dimethylirtes Chinolin sei, so war noch zu ermitteln, welche relative Stellung die Methyl- im Pyridinkern — und nur hier konnte nach Art der Synthese, die Substitution stattgefunden haben — einnahmen.

Vergleicht man den Siedepunkt der Base, welche bei der Destillation der Lepidincarbonensäure erhalten wird, mit dem der drei nunmehr sämmtlich bekannten im Pyridinkern monomethylirten Chinoline, so ergibt sich, dass sie mit dem bei  $256^{\circ}$  siedenden Cincholepidin ( $\gamma$ -Methylchinolin) und dem bei  $250^{\circ}$  siedenden  $\beta$ -Methylchinolin nicht identisch sein kann; vielmehr stimmt ihr Siedepunkt genügend mit dem des  $\alpha$ -Methylchinolins, welcher von  $235^{\circ}$ — $240^{\circ}$  angegeben wird, überein. Erwägt man ferner, dass der von mir angegebene Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes der Base eben derselbe ist, welchen Fischer und Kuzel<sup>1)</sup> für das Platindoppelsalz des Chinaldins gefunden haben, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die aus meiner Lepidincarbonensäure erhaltene Base  $C_{10}H_9N$  identisch ist mit dem Chinaldin, dass sie also das Methyl in der  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoff enthält. Damit ist natürlich auch für meine Base  $C_{11}H_{11}N$  erwiesen, dass eins der Methyl- in der  $\alpha$ -Stellung sich befindet.

Ueber die Stellung des anderen Methyls bringen die folgenden Erwägungen Gewissheit.

Von den der Theorie nach möglichen im Pyridin substituirten Lepidincarbonensäuren sind nur zwei möglich, die das Methyl in der  $\alpha$ -Stellung enthalten. Entweder ist die Säure eine  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -carbonensäuren — Formel I — oder sie ist eine  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -carbonensäure — Formel II.

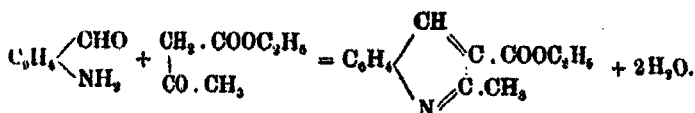


Eine dritte Möglichkeit ist nach den jetzt gültigen und bis jetzt bestätigten Ansichten über die Constitution des Chinolins ausgeschlossen.

Nun ist die Säure von der Formel I mit aller Sicherheit bekannt; Friedländer und Göhring<sup>2)</sup> erhielten sie durch Verseifen ihres Aethers, welcher durch Condensation von *o*-Amidobenzaldehyd mit Acetessigäther entsteht:

<sup>1)</sup> Das. 16, 165.

<sup>2)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 10, 1837.



Mit dieser bei 234° schmelzenden und ganz andere Löslichkeits- und Krystallisationsverhältnisse zeigenden Säure ist meine Säure auf keinen Fall identisch.

Durch Exklusion ist somit erwiesen, dass meine Säure das Carboxyl in der  $\gamma$ -Stellung zum Stickstoff enthalten muss, dass sie also die  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -carbonsäure des Chinolins ist. (Siehe weiter unten.)

Für die Base  $C_{11}H_{11}N$  ist damit die Constitution eines  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolins erwiesen.

Vergleicht man die oben beschriebenen Eigenschaften der Säure mit den Angaben, welche C. Böttinger über die von ihm so benannte Aniluvitonsäure macht<sup>1)</sup>, so ist man genöthigt, die beiden Säuren für identisch zu erklären. In der folgenden Tabelle stelle ich die Eigenschaften derselben vergleichend zusammen.

Schmelzpunkt	meine Säure 240°	Aniluvitonsäure 240°—242°
Krystallform	glänzende Blättchen unrn Nadeln	Blättchen u. Nadeln
Löslichkeit	in heissem H <sub>2</sub> O leicht, in kaltem viel schw., sehr leicht in verd. Säuren	in heissem Wasser leicht, in kaltem viel schwerer, sehr leicht in verdünnt. Säuren
Ba $\begin{cases} \text{OH} \\ \text{OH} \end{cases}$	leicht in Barytwasser löslich. Das einmal abgeschiedene Salz schwer lös. Nadelch.	in Barytwasser löslich, das abgeschiedene Salz schwer löslich. Nadeln
essigsäures Kupfer	grünl. amorphes Pulver	grünliches amorphes Pulver
PtCl <sub>4</sub>	in conc. salzs. Lösung sofort, in verdünnt. b. Stehen Niederschlag	in salzs. Lösung nach oinigem Stehen Niederschlag
Destillat. m. Ca $\begin{cases} \text{OH} \\ \text{OH} \end{cases}$	Methylchinolin 235°—238°	Methylchinolin 233°—240°
Verhalten in Hitze	sublimirt unter starker Verkohlung	sublimirt unter starker Verkohlung

Böttinger giebt 1 Mol. Krystallwasser an; ich habe dasselbe bei meiner — allerdings über Schwefelsäure aufbewahrten — Säure nicht nachweisen können. Er erhält

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 188, 386; 191, 321. Ber. Berl. chem. Ges. 14, 90. 183; 16, 2357.

416 Beyer: Ueber  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin u. die Synthese

seine Säure aus Anilin und Brenztraubensäure resp. aus der intermediär gebildeten Anilbrenztraubensäure

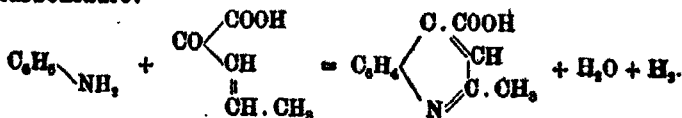


unter Kohlensäureentwicklung. Anilbrenz-  
traubensäure

Diese Synthese kann durch die Annahme erklärt werden, dass ein Theil der Brenztraubensäure oder Anilbrenztraubensäure in  $\text{CO}_2$  und Aldehyd (und resp. Anilin) zerfällt, und dass der Letztere sich dann mit einem anderen Molekül Brenztraubensäure condensirt:

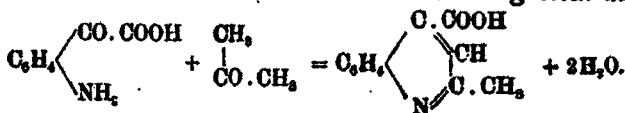


Die entstandene Aethylidenbrenztraubensäure reagirt dann nach Analogie der oben beschriebenen Synthese des Dimethylchinolins mit Anilin und es resultirt die Lepidinkarbonsäure:



Ein vorläufiger Versuch, aus Aldehyd Brenztraubensäure resp. deren Condensationsprodukt mit Salzsäure und Anilin, die Anilavitoninsäure darzustellen, lieferte mir nur harzige Produkte, doch hoffe ich unter modificirten Bedingungen bessere Resultate zu erhalten.

Direkt konnte ich meine Lepidinkarbonsäure identificiren mit einer Säure, welche jüngst Herr Pfitzinger im hiesigen Laboratorium aus Isatinsäure und Aceton dargestellt hat:

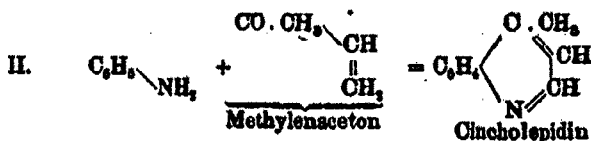


Dieselbe zeigte im Schmelzpunkt, Krystallform, Löslichkeit und in ihren Salzen eine vollständige Uebereinstimmung mit der aus dem Dimethylchinolin erhaltenen Säure.

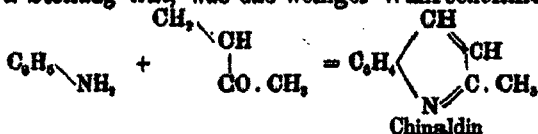
Mit dieser Pfitzinger'schen Synthese, welche in so eleganter Weise vom Isatin zu Chinolinderivaten führt, habe ich einen willkommenen weiteren Beweis für die Constitution meiner Säure als einer  $\alpha$ -Methyl carbonsäure des Chinolins erhalten.

Die Oxydation in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat, der ich nunmehr die Base  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$  unterwarf, hat mir keineswegs leicht greifbare Produkte geliefert. Ich er-



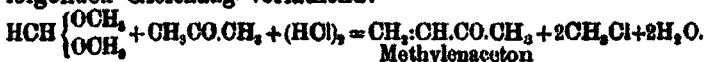


Chinaldin dagegen musste entstehen, wenn das Carbonyl in die  $\alpha$ -Stellung trat, was das weniger Wahrscheinliche war:



Die Synthese des Cincholepidins zu versuchen, wurde ich um so mehr veranlasst, weil dasselbe bisher mit Sicherheit nur aus den China-Alkaloiden dargestellt worden ist<sup>1)</sup>.

Da der Formaldehyd als solcher schwer zu beschaffen ist, so bediente ich mich zu meinen Zwecken einer Verbindung desselben, welche mir unter den von mir beobachteten Bedingungen den Aldehyd in statu nascendi liefern musste: des Methylals. Ich dachte mir die Reaktion im Sinne der folgenden Gleichung verlaufend:



30 Grm. Methylal wurden mit 30 Grm. Aceton (kl. Ueberschuss) vermischt, in der Kälte Salzsäuregas eingeleitet und das mit letzterem gesättigte Produkt zu einer Lösung von 38 Grm. Anilin in 70 Grm. conc. Salzsäure gebracht und das Gemisch mehrere Stunden im Wasserbad erwärmt. Die klare rothe Lösung wurde dann verdünnt und alkalisirt. Es fiel ein dunkelgefärbtes, öliges Basengemenge aus, welches vorwiegend aus unverändertem Anilin und Harz bestand. Da die ätherische Lösung einer Probe dieses Gemisches mit alkoholischer Pikrinsäure nur einen schmutzigen, harzigen Niederschlag lieferte, so wurde das Ganze der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, und so vom Harz getrennt. Das übergegangene Oel wurde mit Aether aufgenommen, und die filtrirte Aetherlösung mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt. Sofort fiel ein rein gelber Niederschlag aus, der abgesaugt und mehrmals mit Alkohol gewaschen wurde. Nachdem er getrocknet war, wurde er mit verdünnter Natronlauge zersetzt, und das ausfallende Oel mit Aether extrahirt. Die Aetherlösung wurde filtrirt, mit Stangenkali einen Tag getrocknet und dann eingedunstet. Es hinterblieb ein schwach

<sup>1)</sup> Williams, Jahresb. f. Chemie 1855. S. 550; Hoogewerff u. van Dorp, Ber. Berl. chem. Ges. 13, 1639; Weidel, Wien. Monatsb. 3, 75.



gelblich gefärbtes Oel, welches kräftiger nach Chinolin riecht, wie meine Base  $C_{11}H_{11}N$ , aber nicht den scharfen Nebengeruch des Letzteren hat. Gegen salpetrige Säure verhält sich die Base indifferent, enthält also den Stickstoff tertiär gebunden. Sie siedete constant bei  $253^{\circ}$ — $255^{\circ}$  uncorr. Weidel<sup>1)</sup> giebt den Siedepunkt  $256,8$  corr. für das Cincholepidin an.

Das wie oben erhaltene Pikrat — kleine Nadelchen — schmilzt bei  $208^{\circ}$ — $209^{\circ}$ . Hoogewerff giebt  $207^{\circ}$ — $208^{\circ}$  als Schmelzpunkt dieser Verbindung des Cincholepidins an. Das Goldsalz, durch Vermischen der salzsauren Lösung der Base mit Goldchlorid als gelber, aus Nadelchen bestehender Niederschlag erhalten, wurde aus siedendem Wasser, in welchem es schwer löslich ist, umkrystallisirt und so in grösseren gelben Nadeln erhalten. Dieselben waren krystallwasserfrei und schmolzen bei  $189^{\circ}$ . Weidel, dessen Angaben über diese Verbindung des Cincholepidins mit den obigen übereinstimmen, giebt  $188^{\circ}$ — $189^{\circ}$  als Schmelzpunkt an.

Analyse:

0,2219 Grm. Subst. hinterliessen nach dem Glühen 0,0894 Grm. Au.	
Berechnet für $C_{10}H_9N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ :	Gefunden:
40,68 %	40,28

Das Chromat, durch Mischen der schwefelsauren Lösung der Base mit einer Lösung von Kaliumbichromat in Form kleiner gelbrother Nadeln erhalten, schwärzte sich unter Zersetzung beim kurzen Trocknen bei  $100^{\circ}$ — $110^{\circ}$ ; diese Eigenschaften führen auch Williams und Hoogewerff von dem Chromat des Cincholepidins an.

Das Platindoppelsalz fällt als röthlichgelber Niederschlag zu Boden, wenn die salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt wird. Aus siedendem Wasser umkrystallisirt, wird es in Form von glänzenden gelbrothen Nadeln erhalten. Das über Schwefelsäure aufbewahrte Salz zeigte sich frei von Krystallwasser.

Analyse:

0,3750 Grm. Subst. hinterliessen bei dem Glühen 0,1045 Grm. Pt.	
Berechnet für $(C_{10}H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$ :	Gefunden:
Pt = 27,96 %	27,86 %

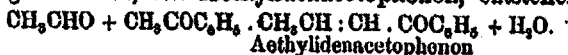
Nach dem Vergleich der von mir angeführten Daten mit den von den genannten Forschern gegebenen, kann es kaum einem Zweifel unterliegen, dass die synthetisch erhaltene Base mit dem Cincholepidin identisch ist.

Bemerken will ich noch, dass die Ausbeute an reiner Base eine schlechte war, doch wird sich dieselbe bei der Modification der Versuchsbedingungen gewiss steigern lassen.

<sup>1)</sup> Wiener Monatsh. 3, 75.

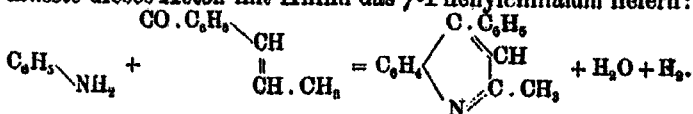
Ueber die Synthese des  $\gamma$ -Phenylchinaldins.

Wurde an Stelle des Acetons das Acetophenon gesetzt, und auf letzteres Acetaldehyd unter den bekannten Bedingungen einwirken gelassen, so musste ein aromatisches ungesättigtes Keton, das Aethylidenacetophenon, entstehen:



Aethylidenacetophenon

Nach Analogie meiner oben beschriebenen Versuche musste dieses Keton mit Anilin das  $\gamma$ -Phenylchinaldin liefern:



In der That entsteht eine Base von dieser Constitution. Wird 1 Mol. Aldehyd (als Paraldehyd) mit 1 Mol. Acetophenon gemischt und in das Gemisch Salzsäuregas eingeleitet, so tritt Erwärmung ein, weshalb man das Gefäss mit Wasser kühlt. Wird keine Salzsäure mehr absorbiert, so bringt man das Produkt mit einer Lösung von 1 Mol. Anilin in der doppelten Gewichtsmenge conc. Salzsäure zusammen und erwärmt mehrere Stunden im Wasserbade oder Sandbade. Als dann verdünnt man mit Wasser und extrahirt zur Entfernung von überschüssigem Acetophenon und nicht basischen Produkten mehrmals mit Aether. Nun alkalisirt man und destillirt mit Wasserdampf bis nur noch Spuren von unangegriffenem Anilin übergehen. Der Rückstand wird in viel überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst, und die filtrirte Lösung mit einer Lösung von Ferrocyankalium versetzt. Sofort fällt ein hellgelber pulveriger Niederschlag zu Boden, der an der Pumpe abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zur Zersetzung mit Natronlauge übergossen wird. Die alkalische Lösung wird mit Aether überschichtet und so lange geschüttelt, bis zwei klare Schichten entstanden sind. In dem nach Verdunsten der abgehobenen und filtrirten Aetherschicht hinterbleibenden basischen Oel war wider Erwarten noch eine auf salpetrige Säure reagirende Base vorhanden. Der ganze ölige Rückstand wurde deshalb in überschüssiger Salzsäure gelöst und so lange mit salpetrigsaurem Kali versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Beim Kochen ballte sich derselbe zu einem Harz zusammen, von dem abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde alkalisirt, nochmals mit Aether ausgeschüttelt und letzterer verdunstet. Es hinterblieb ein Oel, welches beim Uebergiessen mit nicht zu viel verdünnter Schwefelsäure sich zunächst klar löste. Die Lösung erstarrte beim Reiben mit einem Glasstabe sofort zu einem Brei von Nadeln.

Dieselben wurden abgesaugt und unter Zusatz von Thierkohle aus Wasser umkrystallisirt und so in Form von hübschen langen, schwach gelblich gefärbten Nadeln erhalten. Dieselben wurden mit Natronlauge zersetzt, und die abgeschiedene ölige Base mit Aether aufgenommen; derselbe hinterliess nach dem Verdunsten ein Oel, welches im Vacuum alsbald — anscheinend zu rhombischen Tafeln — erstarrte. Dieselben zeigten den Schmelzpunkt  $98^{\circ}$ — $99^{\circ}$ . In verdünnten Säuren ist die Base mit prächtig blauer Fluorescenz löslich. In Wasser ist sie nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Das oben beschriebene Sulfat schmilzt bei  $235^{\circ}$ . Das Chromat fällt als ein bald zu Nadeln erstarrendes gelbes Oel aus, wenn die schwefelsaure Lösung der Base mit Kaliumbichromat versetzt wird. Aus Wasser krystallisirt es in langen gelben Nadeln.

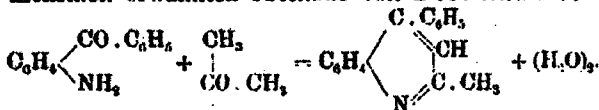
Die Bildung des Chromates und ihr indifferentes Verhalten gegen salpetrige Säure charakterisiren die neue Base als einen Chinolinabkömmling. Das Platindoppelsalz fällt als gelbes Pulver nieder, wenn die salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt wird. In siedendem Wasser, dem wenig Salzsäure zugesetzt ist, ist das Salz in der Siedhitze schwer löslich. Beim Erkalten wird es als ein gelbrothes Krystallpulver — anscheinend kurze sechsseitige Prismen — erhalten, welche zur Analyse mit Alkohol und Aether gewaschen wurden. Das Salz schmilzt bei  $225^{\circ}$ .

Analyse:

0,5125 Grm. verloren 0,0195 Grm.  $H_2O$  beim  $1\frac{1}{2}$  stündigen Erhitzen auf  $100^{\circ}$ — $110^{\circ}$  u. hinterliessen nach dem Glühen 0,1180 Grm. Pt.

Berechnet für $(C_{10}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ :	Gefunden:
$2H_2O = 4,07\%$	3,80%
Pt = 22,01%	22,04%

Nach Vergleichung der oben angeführten Daten mit den von W. Königs und R. Geigy kürzlich <sup>1)</sup> über das von ihnen dargestellte  $\gamma$ -Phenylchinaldin gemachten Angaben, muss meine Base für identisch mit dem letzteren gehalten werden. Dann ist aber auch ihre Constitution bewiesen, denn der Base von Königs kommt nach ihrer Synthese nur die Constitution eines  $\gamma$ -Phenylchinaldins zu. Die genannten Forscher erhielten sie aus Ortho-amidobenzophenon und Aceton nach der mehrfach erwähnten Methode von Friedländer:



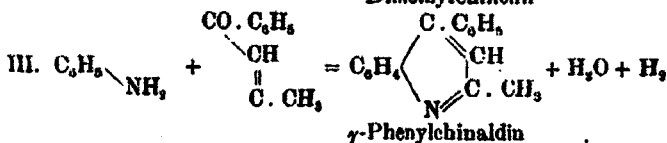
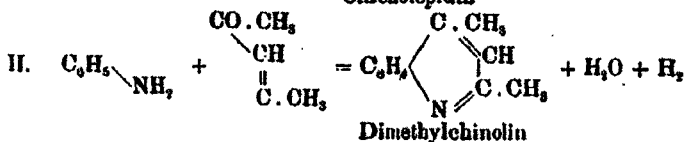
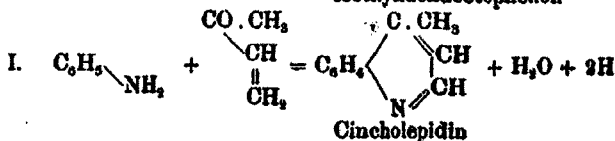
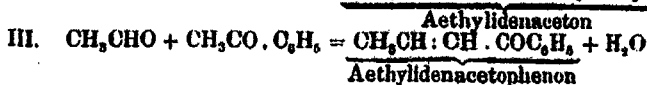
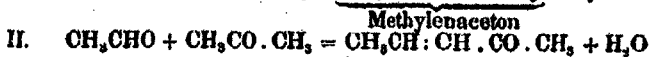
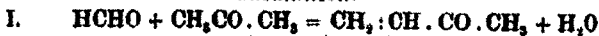
<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 18. 2400.

422 Beyer: Ueber  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin u. die Synthese

Wie mir Herr Dr. Königs inzwischen gütigst mitgeteilt, hat er bei einer Vergleichung der nach seiner und nach meiner Methode dargestellten Basen deren vollkommene Identität feststellen können.

Theoretische Bemerkungen.

Nach dem oben gegebenen experimentellen Material stelle ich die den drei Synthesen zu Grunde liegenden Reaktionen schematisch zusammen.



Dass die Reaktionen im Wesentlichen nach diesen Gleichungen verlaufen, erscheint mir nach den thatsächlichen Erfahrungen als erwiesen.

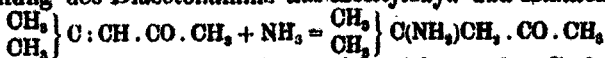
Nimmt man vorderhand die Existenz und die Mitwirkung der ungesättigten Ketone als feststehend an, so erscheint es merkwürdig, dass das Carbonyl in die  $\gamma$ -Stellung zum Stickstoff und nicht mit letzterem direkt in Bindung tritt. Auch bei der Synthese von Döbner und von Miller ist dies bekanntlich der Fall. Es ist dieser Umstand deshalb überraschend, weil man nach den Erfahrungen über die Einwirkung von Aldehyden und aldehydartigen Körpern auf Anilin<sup>1)</sup> erwarten dürfte, dass das Formyl und Carbonyl in direkte Verbindung mit dem Stickstoff treten würde.



<sup>1)</sup> Acetaldehyd und Anilin, Schiff, Ann. Chem. Pharm. 140, 127; Ber. Berl. chem. Ges. 3, 415. Schiff schreibt übrigens diesem und

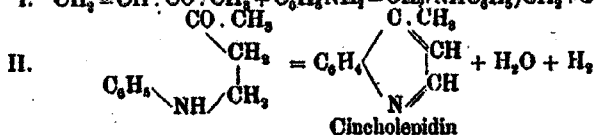


Diesen Thatsachen gegenüber verweise ich auf die Darstellung des Diacetonamins aus Mesityloxyd und Ammoniak:

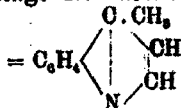


Hier tritt also das Ammoniak nicht an das Carbonyl, sondern an eine doppelte Kohlenstoffbindung. Sollte das Anilin in den oben angeführten Synthesen (und gerade unter den Bedingungen derselben) nicht vielleicht ähnlich reagieren auf die hypothetischen Ketone, die man doch als Homologe des Mesityloxyds auffassen muss?

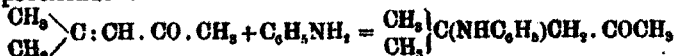
Beim oben angeführten einfachsten Gliede dieser homologen Reihe, dem Methylenacetone  $CH_2 : CH \cdot CO \cdot CH_3$  würde dann die Reaktion nach folgenden Gleichungen verlaufen:



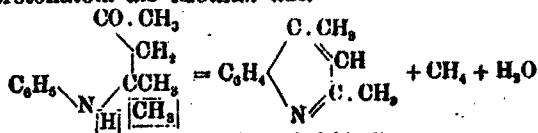
oder nach der neuerdings diskutirten Chinolinformel



Ein vollkommenes Analogon bietet dann die Synthese des Dimethylchinolins aus Mesityloxyd und Anilin unter Druck. Es entsteht zunächst das dem Diacetonamin entsprechende Anilid:



Statt zweier labiler Wasserstoffatome, wie beim ersten Fall, treten aus diesem Anilid ein labiles Methyl und ein Wasserstoffatom als Methan aus.

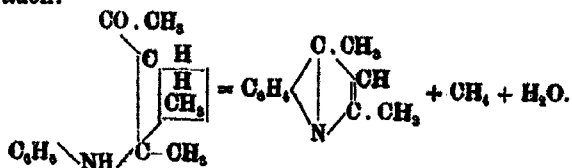


Dimethylchinolin

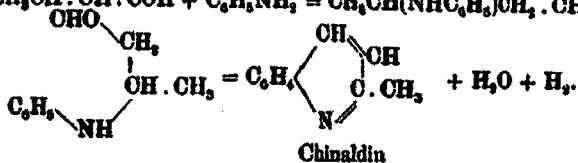
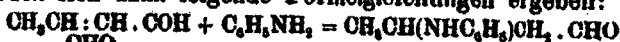
analogen Körpern die doppelte Molekulargröße zu. — Valeraldehyd und Anilin, Lippmann, Strecker, Ber. Berl. chem. Ges. 12, 74. — Acrolein und Anilin, Schiff, Ann. Chem. Pharm. Supl. 3, 356. — Glyoxylsäure und Anilin, Böttinger, Ann. Chem. Pharm. 108, 222. — Glyoxal und Anilin, Böttinger, Ber. Berl. chem. Ges. 11, 381.

<sup>1)</sup> Engler u. Heine, Ber. Berl. chem. Ges. 6, 642. (Die Existenz dieser Base ist fraglich.)

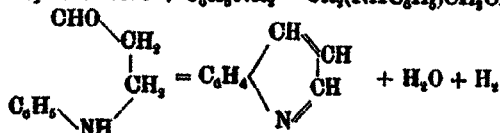
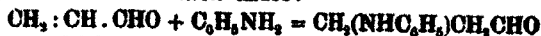
oder auch:



Für die Chinaldinsynthese von Döbner und von Miller würden sich dann folgende Formelgleichungen ergeben:



In consequenter Verfolgung dieses Gedankens muss man dann auch die Skraup'sche Chinolinsynthese ähnlich formuliren, so dass man sich das Formylkohlenstoffatom des der Synthese zu Grunde liegenden Acroleins in die  $\gamma$ -Stellung zum Stickstoff — und nicht in die  $\alpha$ -Stellung, wie man annimmt, — tretend denken muss:



Nicht beeinträchtigt, sondern vielmehr unterstützt werden diese Erwägungen durch die Annahme, dass bei der Condensation von Aldehyden mit Aldehyden und Ketonen zunächst aldolartige oder bei der Anwendung von Salzsäuregas chlorhaltige Körper entstehen:

- I.  $\text{CH}_2\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH}_3 = \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{CH}_3$
- II.  $\text{CH}_2\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH}_3 + \text{HCl} = \text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Im ersten Falle würde dann das Aldolhydroxyl, im zweiten das Chloratom durch Amid, resp. Anilid ersetzt und so den oben angeführten Aniliden gleiche Körper erzeugt werden:

- I.  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 \cdot \text{COCH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = \text{CH}_2\text{CH}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- II.  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = \text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH})\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + \text{HCl}$

Dass bei den hier in Frage kommenden Condensationen von Aldehyden mit Aldehyden und Ketonen mittelst Salz-

säure die chlorhaltigen Produkte entstehen, hat Claisen<sup>1)</sup> nachgewiesen<sup>2)</sup>, deshalb ist es wahrscheinlich, dass die geschilderten Synthesen in der zuletzt angedeuteten Weise verlaufen.

Ich beabsichtige, die Einwirkung der Condensationsprodukte von Aldehyden mit Ketonen, Ketonensäuren etc. auf aromatische Amidokörper weiter zu studiren und bitte, mir das Gebiet noch einige Zeit zur ungestörten Bearbeitung überlassen zu wollen.

Am Schlusse meiner Arbeit ist es mir ein Bedürfniss, meinen hochverehrten Lehrern, dem der Wissenschaft durch einen plötzlichen Tod entrissenen Hrn. Prof. Dr. H. Kolbe und Hrn. Prof. Dr. E. von Meyer meinen herzlichsten und wärmsten Dank auszusprechen für das fördernde Interesse, welches sie mir während meiner ganzen Studienzeit haben zu Theil werden lassen.

Insbesondere fühle ich mich Hrn. Prof. von Meyer verpflichtet für den warmen Antheil, welchen er an dem Fortgange dieser Arbeit genommen hat.

Hrn. Prof. Dr. Wislicenus, welcher mir freundlichst den Abschluss dieser Untersuchung ermöglichte, statte ich ebenfalls hiermit meinen herzlichen Dank ab.

Leipzig, Universitätslaboratorium, im Februar 1886.

## Ueber einen neuen, schwefel- und phosphorhaltigen Bestandtheil der Leber;

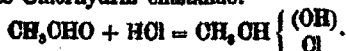
von

E. Drechsel.<sup>3)</sup>

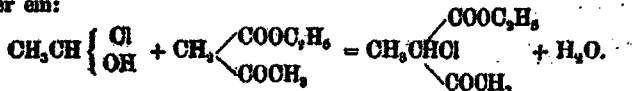
Die Vermuthung, dass in der Leber des mit Phosphor vergifteten Frosches ein Körper enthalten sei, der zur Schwefelsäure in demselben Verhältnisse stehe wie das Lecithin zur Phosphorsäure, veranlasste Herrn Dr. Gaule, das

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 218, 180.

<sup>2)</sup> Claisen nimmt an, dass aus dem Aldehyd durch Salzsäure ein unbeständiges Chlorhydrin entstände:



Dieses wirke dann unter Wasserabspaltung z. B. auf Acetessigäther weiter ein:



<sup>3)</sup> Aus den Berichten der K. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften (Sitzung vom 8. Februar 1886) vom Verf. mitgetheilt. (D. Red.)

alkoholisch-ätherische Leberextract durch Herrn Dr. Stolnikow auf einen Schwefelgehalt untersuchen zu lassen. In der That konnte in dem mit Soda und Salpeter geschmolzenen Rückstande des Alkoholätherextractes der Froschleber neben Phosphorsäure leicht auch Schwefelsäure nachgewiesen werden, welche, da Sulfate in Aetheralkohol unlöslich sind, auf einen schwefelhaltigen organischen Körper bezogen werden musste, der auch alsbald von Dr. Stolnikow und mir gemeinschaftlich in der Säugethierleber aufgefunden wurde. Die weitere Verfolgung dieses schwefelhaltigen Körpers, welche ich allein in die Hand nahm, bildet den Gegenstand der folgenden vorläufigen Mittheilung.

Bei den ersten Versuchen hatte sich herausgestellt, dass der fragliche Körper in Aether leicht, in Alkohol dagegen sehr schwer löslich ist, dass er aber trotzdem leicht in die alkoholischen Auszüge der Leber übergeht, vermuthlich durch Vermittlung des Lecithins und der Fette. Mit Rücksicht auf dieses Verhalten, und in der Absicht, alle Reagentien, welche eine Zersetzung der Substanz voraussichtlich hätten bewirken können, zu vermeiden, wurde folgender Weg für die Isolirung derselben eingeschlagen, der sich bisher auch ganz gut bewährt hat. Die ganz frische Leber wurde oberflächlich mit Wasser abgewaschen, in der Wurstmachine zu einem Brei zerkleinert und dann sofort mit dem 2—3fachen Volum absoluten Alkohols gut gemengt. Am nächsten Tage wurde die Flüssigkeit (welche so gut wie nichts von der Substanz enthielt) abgossen, und der Rückstand mit einer neuen Menge Alkohol durchgerührt, welche Procedur noch einige Male wiederholt wurde, bis der Alkohol fast nichts mehr aus der Leber auszog. Diese alkoholischen Auszüge wurden sodann bei 40°—50° eingedunstet, wobei ein halbflüssiger, gelb-brauner Rückstand hinterblieb, der nur, wenn die Temperatur beim Eindunsten etwas höher gestiegen war, eine dunklere Farbe zeigte. Diese Rückstände wurden nunmehr mit 2 bis 3 Vol. absoluten Alkohols kräftig durchgeschüttelt, wobei sie sich grossentheils, mit Hinterlassung gelber, schmieriger und beim Stehen zusammenbackender Flocken lösten; nach dem Absitzen wurde der Rückstand noch so oft mit neuen Mengen Alkohols durchgeschüttelt, bis er sich in diesem nicht mehr zertheilen liess. Nunmehr wurde Aether aufgegossen, in welchem sich jetzt die Hauptmenge des Rückstandes leicht löste; nach dem Absitzen wurde filtrirt, und die klare Lösung mit dem mehrfachen Volum absoluten Alkohols versetzt. Dabei entstand ein heller, starker, flockiger Niederschlag, welcher noch starke Neigung zum Zusammenbacken verrieth; der-



selbe wurde auf einem Filter gesammelt, ein paar Mal mit Alkohol gewaschen, schwach abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet. In diesem Zustande stellte er eine theils hornartige braune, theils erdige hellere Masse dar, welche an der Luft begierig Wasser anzog und zu einer klebrigen halbflüssigen Masse zerfloss; noch trocken mit Wasser zusammengebracht, quoll die Substanz sehr stark und zeigte unter dem Mikroskope dann schöne Myelinformen. Letzterer Umstand und der bereits erwähnte, dass nämlich die getrocknete Masse theils hornartig, theils erdig aussah, deutete darauf hin, dass die Substanz noch nicht rein sei, speciell dass dieselbe noch Lecithin enthalte. Um letzteres zu entfernen, wurde die Substanz wieder in Aether gelöst (bei späteren Darstellungen natürlich ohne vorhergehendes Trocknen über Schwefelsäure), und abermals mit Alkohol gefällt; nach mehrmaliger Wiederholung dieser Procedur wurde endlich ein Niederschlag gewonnen, welcher nach dem Absaugen mit der Pumpe möglichst rasch über Schwefelsäure in's Vacuum gebracht, daselbst zu einer ganz licht bräunlich gelben, vollkommen erdigen Masse austrocknete. Dabei mag noch erwähnt werden, dass es für die Beschaffenheit des Niederschlages nicht gleichgültig ist, in welcher Weise man denselben mit Alkohol ausfällt; giesst man den Alkohol in die ätherische Lösung, so kann man auch durch gutes Umrühren die Bildung grober Klumpen nicht verhindern, dies gelingt nur, wenn man die Aetherlösung in dünnem Strahle unter Umrühren in den Alkohol fliessen lässt, oder noch besser, wenn man durch zwei unmittelbar neben einander befindliche Glasröhren gleiche Volume Aetherlösung und Alkohol gleichzeitig in das ca. dreifache Volum Alkohol einfliessen lässt, sodass sich schon die beiden herabfliessenden Strahlen mischen. Untersucht man die alkoholisch-ätherischen Mutterlaugen durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid auf Lecithin, so zeigt sich dessen Gegenwart durch einen weissgelben Niederschlag an; in den ersten Mutterlaugen ist derselbe sehr stark, in den letzten nur sehr gering. Denselben ganz zum Verschwinden zu bringen, ist mir bis jetzt nicht geglückt; möglicherweise wird auch die neue Substanz selbst, welche niemals ganz vollständig durch den Alkohol gefällt wird, durch Platinchlorid niedergeschlagen. Das beschriebene Verfahren ist mit grossen Verlusten an Substanz verknüpft, da dieselbe in lecithin- und fetthaltigem Alkohol viel leichter löslich ist als in reinem; daher gelang es mir auch nur durch Verarbeitung einer grösseren Anzahl von Pferdelebern allmählich eine erheblichere Menge Substanz

zu gewinnen. Vorläufig bin ich aber trotzdem bei diesem Verfahren stehen geblieben, da es mir alle Garantie dafür zu bieten scheint, dass die erhaltene Substanz während der Darstellung weder eine Zersetzung erlitten hat, noch einer solchen ihren Ursprung verdankt.

Die neue Substanz, für welche ich mit Rücksicht auf ihr Vorkommen den Namen Jecorin vorschlage, zeigt in vieler Hinsicht höchst bemerkenswerthe Eigenschaften. Sie bildet, wie schon erwähnt, leichte Stücke von erdigem Aussehen; dieselben sind trotz ihrer Porosität sehr fest und zerspringen nur unter ziemlich starkem Druck mit grosser Gewalt nach allen Richtungen, lassen sich dann aber leicht zu einem sehr feinen Pulver zerreiben. So lange dieses noch trocken ist, wird es beim Reiben äusserst stark elektrisch; es zieht aber aus der Luft das Wasser mit fast derselben Energie wie geschmolzenes Chlorcalcium an, und backt dann leicht zusammen. In einem Strome von Luft, welche durch concentrirte Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid getrocknet ist, verliert es im Laufe einiger Tage bei gewöhnlicher Temperatur noch etwas Wasser oder anhaftenden Alkohol, worauf das Gewicht constant bleibt. Das über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Jecorin zeigt nun ein eigenthümliches Verhalten gegen (käuflichen) absoluten Aether; im Gegensatz zu früher löst sich jetzt selbst bei längerem Stehen nur ein sehr kleiner Theil darin auf; setzt man aber nur ein wenig Wasser, nicht mehr als der Aether selbst aufzunehmen vermag, hinzu, so erfolgt in kürzester Frist völlige Lösung zu einer vollkommen klaren, im auffallenden Lichte nur ganz schwach opalisirenden Flüssigkeit. Hieraus scheint hervorzugehen, dass das Jecorin ein Hydrat bildet, welches in Aether löslich ist und sein Hydratwasser schon beim Stehen über Schwefelsäure verliert, dass aber das wasserfreie Jecorin im Aether höchstens sehr schwer löslich ist.

Für die Analyse wurde die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur in einem durch concentrirte Schwefelsäure und über Phosphorsäureanhydrid geleiteten Luftstrom bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dies geschah in einem kleinen breit U-förmigen Rohre, dessen beide Schenkel oben mit einer seitlich angesetzten kurzen Gasleitungsröhre versehen und mit Rahnstopfen verschliessbar waren; um das Ueberfüllen der getrockneten Substanz in ein Glasröhrchen unter Vermeidung von Luftzutritt ausführen zu können, hatte der mittlere Theil des Apparates in der Richtung der Längsaxe einen kleinen, mit einer aufgeschliffenen Kappe verschliessbaren Ansatz, an welchem das Füllröhrchen mit Hilfe eines

kurzen weiten Stückes Gummischlauch befestigt wurde. Das zu den Analysen verwendete Präparat war aus mehreren Pferdelebern gewonnen worden; es wurde nochmals in Aether gelöst und in drei Fractionen mit Alkohol gefällt. Die mittlere,  $\beta$ , wurde wiederum in Aether gelöst und im Ganzen durch Alkohol gefällt; diese Fällung,  $\beta$  2, wurde vollständig analysirt (1—5 und 7).

1. 0,2108 Grm. Substanz wurden mit chromsaurem Blei und vorgelegtem metallischem Kupfer, zuletzt im Sauerstoffstrome und bei möglichst grosser Hitze (am Orte, wo die Substanz lag) verbrannt, und lieferten 0,1565 Grm.  $H_2O=0,017389$   $H=3,25\%$ , und 0,3992 Grm.  $CO_2=0,108878$   $C=51,64\%$ .

2. 0,1945 Grm. Substanz ebenso verbrannt lieferten: 0,1420 Grm.  $H_2O=0,015778$   $H=3,11\%$  und 0,3660 Grm.  $CO_2=0,09982$   $C=51,32\%$ .

3. 0,2311 Grm. Substanz nach Dumas verbrannt lieferten: 5,6 Ccm. N bei  $10,2^\circ$  und 750,7 Mm. Hg= $5,266$  Ccm. bei  $0^\circ$  und 760 Mm. Hg= $0,0066178$  Grm.  $N=2,86\%$ .<sup>1)</sup>

4. 0,2611 Grm. Substanz wurden in reiner concentrirter Salpetersäure unter Zusatz von etwas salpetersaurem Silber zunächst in der Kälte gelöst, dann im zugeschmolzenen Rohre erst auf  $100^\circ$  und zuletzt, nach Öffnen und Wiederzuschmelzen, auf  $180^\circ-200^\circ$  erhitzt; die Reaktionsmasse (welche kein Chlorsilber enthielt) wurde sodann mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure entsilbert, das Filtrat auf dem Wasserbade über der Spirituslampe mit Salzsäure mehrmals abgedampft, hierauf mit Chlorbarium die Schwefelsäure, und aus dem Filtrate nach Zusatz von einer bekannten Menge Eisenoxyd und von essigsäurem Ammon durch Kochen die Phosphorsäure ausgefällt. So wurden erhalten: 0,0277 Grm.  $BaSO_4=0,00980429$  Grm.  $S=1,45\%$ , u. 0,02215 Grm.  $P_2O_5=0,00967118$  Grm.  $P=3,70\%$ .

5) 0,3252 Grm. Substanz auf dieselbe Art und Weise, doch ohne Zusatz von salpetersaurem Silber, behandelt, gaben: 0,0337 Grm.  $BaSO_4=0,004828$  Grm.  $S=1,42\%$ , und 0,0262 Grm.  $P_2O_5=0,01144$  Grm.  $P=3,51\%$ .<sup>2)</sup>

6) 0,4832 Grm. Substanz  $\beta$  gaben 0,0517 Grm.  $BaSO_4=0,0071$  Grm.  $S=1,47\%$ , und 0,0356 Grm.  $P_2O_5=0,0155$  Grm.  $P=3,2\%$ .

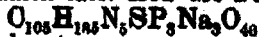
7) 0,8378 Grm. Substanz wurden vorsichtig verkohlt und die Asche durch wiederholtes Befeuchten mit etwas reiner Salpetersäure und Glühen nach und nach weiss gebrannt; erhalten wurden 0,1073 Grm. Asche= $12,09\%$ . Da dieselbe alkalisch reagirte, wurde die Bestimmung der vorhandenen Alkalien zugleich mit derjenigen des Phosphors und des Schwefels nach Carius versucht; leider platzten aber sämtliche Röhren, sodass wegen Mangels an reinem Material diese Versuche vorläufig aufgegeben werden mussten. Nimmt man aber an, dass die Asche aus metaphosphorsaurem Natron (mit etwas Kali gemengt) besteht, so berechnet sich die Menge derselben für einen Phosphorgehalt der Substanz von  $3,7\%$  zu  $12,16\%$ , und hieraus die Menge des Natriums zu  $2,72\%$ .

<sup>1)</sup> Der N wurde über concentrirter Kallauge (ca.  $33\%$ ) gemessen und deren Tension gleich der des Wassers gesetzt, also offenbar zu hoch; das Resultat wird aber nur auf  $2,8995\%$  erhöht, wenn man die Tension= $0$ , also jedenfalls zu niedrig, annimmt.

<sup>2)</sup> Der gewogene  $BaSO_4$  enthielt eine geringe Menge  $P_2O_5$ , sodass der S-Gehalt etwas zu hoch, der P-Gehalt etwas zu niedrig ausgefallen ist.

## 430 Drechsel: Ueber einen neuen, schwefel- und

Aus diesen Zahlen lässt sich die Formel



ableiten, welche verlangt:

$\text{C}_{105}$	= 1260 .. 51,58% .. 51,64% .. 51,32% ..	..	..	..	..	..	..	..	..
$\text{H}_{195}$	= 185 .. 7,56 .. 8,25 .. 8,11 ..	..	..	..	..	..	..	..	..
$\text{N}_5$	= 70 .. 2,86 ..	..	..	..	..	2,86%	..	..	..
$\text{S}$	= 32 .. 1,31 ..	..	..	..	..	..	1,45%	.. 1,42%	.. 1,47%
$\text{P}_3$	= 98 .. 3,80 ..	..	..	..	..	..	3,70	.. 3,51	.. 3,2
$\text{Na}_3$	= 69 .. 2,82 ..	..	..	..	..	..	(2,72)	..	..
$\text{O}_{46}$	= 736 .. 30,10 ..	..	..	..	..	..	..	..	..
	2445	99,98							

Wie man sieht, stimmen die gefundenen Werthe mit den für die aufgestellte Formel berechneten hinlänglich überein; ob diese aber richtig ist, wird sich natürlich erst aus dem Studium der Zersetzungsproducte des Jecorins ergeben, einstweilen beweist dieselbe nur, dass hier ein sehr complicirt zusammengesetzter Körper, vermuthlich ein Natronsaltz, vorliegt.

Ueber das chemische Verhalten des Jecorins kann ich noch Folgendes mittheilen. Wie bereits erwähnt, ist die Substanz äusserst hygroskopisch und zerfliesst an der Luft zu einer dicken, syrupähnlichen Masse; in Wasser löste sie sich aber trotzdem nicht unmittelbar auf, sondern giebt mit demselben zunächst unter sehr starker Quellung (aber ohne Bildung deutlicher Myelinformen) eine sehr schleimige Masse, welche sich beim Stehen in eine klare Lösung und einen Niederschlag sondert, welcher sich seinerseits in viel Wasser löst. Hat man hierzu nicht allzuviel genommen, so trübt sich die geschüttelte Flüssigkeit beim ruhigen Stehen, wird aber beim Schütteln wieder klar. Beim Kochen entwickelt die Lösung einen eigenthümlichen seifenähnlichen Geruch, bleibt aber sonst anscheinend unverändert. Dennoch erscheint es fraglich, ob das Jecorin durch Wasser nicht verändert wird; lässt man nämlich die klare Lösung über Schwefelsäure verdunsten, so hinterbleibt ein amorpher, gummiähnlicher Rückstand, welcher in Aether auch bei Wassereinsatz unlöslich ist. Ebenso wenig löst sich der durch Alkohol in der wässrigen Lösung erzeugte Niederschlag in Aether. Durch concentrirte Salzlösungen ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ) wird die wässrige Lösung gefällt; der  $\text{NaCl}$ -Niederschlag löst sich beim Verdünnen mit Wasser wieder auf. Essigsäures Kupferoxyd und salpetersäures Silberoxyd fällen die Lösung gleichfalls; die Niederschläge lösen sich auf Zusatz von Jecorinlösungen, nicht aber im Ueberschusse des Metallsalzes. Diese Lösungen sind stark opalisirend und werden durch Kochen anscheinend nicht verändert; die silberhaltige wird durch etwas Ammoniak völlig klar und färbt sich dann beim Kochen

prachtvoll portweinroth (durch Reduction zu Silberoxydul?). Versetzt man die kupferhaltige Lösung mit einigen Tropfen Natronlauge, so wird sie schön blau und klar und scheidet beim Kochen rothes Kupferoxydul aus; dasselbe geschieht beim Kochen einer Jecorinlösung mit Fehling'scher Lösung. Alkalische Lösungen von rothem Blutlaugensalz werden in der Hitze durch Jecorin ebenfalls reducirt. Auf Zusatz von etwas starker Natronlauge verschwindet die Opalescenz einer Jecorinlösung sofort; kocht man hierauf, so entwickeln sich eigenthümlich unangenehm riechende, alkalisch reagirende Dämpfe, und nach einigem Kochen erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Seifenleim. Zersetzt man diesen mit Säuren, so entweicht etwas Schwefelwasserstoff, wie sich leicht durch Bleipapier nachweisen lässt; der auftretende Geruch ist fast genau derselbe, welchen man beim Ansäuern und Kochen von alkalischen Eiweisslösungen beobachtet. In dem salzsauren Filtrate entsteht durch Chlorbaryum ein schwacher Niederschlag, vermuthlich Baryumsulfat, und Molybdänlösung zeigt Phosphorsäure an. Barytwasser fällt wässrige Jecorinlösungen sofort flockig weiss; das Filtrat wirkt auf alkalische Kupferlösung reducirend. Auch durch Säuren wird das Jecorin leicht zersetzt. Eine kleine Menge verdünnter Salzsäure fällt nicht, durch mehr entsteht ein Niederschlag, der auch durch ziemlich viel concentrirte Salzsäure nicht gelöst wird; kocht man jetzt, so klärt sich die Flüssigkeit etwas, wird aber schnell wieder trübe und scheidet bei weiterem Kochen zunächst einen harzartigen Niederschlag aus, welcher sich unter Klärung der Flüssigkeit zu grossen Klumpen zusammenballt. Versucht man diese mit Wasser auszuwaschen, so quellen sie schon auf dem Filter und noch mehr beim Eintragen in viel kochendes Wasser ausserordentlich stark auf, schrumpfen aber auf Zusatz von Säure wieder zusammen. Wird die saure Lösung mit den Klumpen weiter gekocht, so tritt neuerdings Trübung ein, und allmählich zergehen die Klumpen völlig zu feinen dunkelbraunen Tröpfchen von geschmolzener Stearinsäure. Dieselbe Zersetzung erleiden die Klumpen durch Kochen mit Alkalien; aus einer solchen Lösung wurde die Säure abgeschieden und dann in Barytsalz verwandelt: 0,1590 Grm. desselben hinterliessen beim Glühen 0,0452 Grm.  $\text{BaCO}_3 = 0,0814335 \text{ Grm. Ba} = 19,77\%$  (ber. für  $(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2\text{Ba} : 19,49\%$  Ba). Dass aber das Jecorin kein stearinsaures Salz ist oder enthält, erhellt auch daraus, dass es sich in kaltem Salpetersäurehydrat leicht und klar löst; beim Erhitzen scheidet die Lösung aber geschmolzene Stearinsäure aus. Die von der Stearinsäure abfiltrirte Lösung ent-

hält basische Körper, deren Natur noch näher zu ermitteln ist. Kleine Splitterchen von Jecorin scheinen beim Erhitzen in Röhren unverändert zu schmelzen; grössere schmelzen nur unter Zersetzung, wobei in stärkerer Hitze unter Aufblähen dicke, schwere, gelbliche Dämpfe entweichen, die sich theils zu einer sauren, wässerigen, theils zu einer öligen braunen allmählich erstarrenden Flüssigkeit verdichten. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt Jecorin unter ähnlichen Erscheinungen mit helleuchtender Flamme, wobei eine schmelzbare Asche und sehr schwer verbrennliche Kohle zurückbleiben.

Bei einer so complicirt zusammengesetzten Substanz wie das Jecorin ist der Zweifel, ob dieselbe ein chemisches Individuum oder nur ein Gemenge ist, sehr berechtigt und beansprucht genaue Widerlegung. Eine solche können die wenigen mitgetheilten Versuche natürlich noch nicht in aller Strenge geben, allein immerhin haben dieselben doch keine Thatsachen kennen gelehrt, welche direct gegen die Individualität des Jecorins sprächen. Man könnte vielleicht meinen, dass die reducirenden Eigenschaften der Substanz von beigemengtem Zucker herrührten, allein gegen eine solche Vermuthung spricht vor Allem die völlige Löslichkeit des Jecorins in Aether, in welchem Traubenzucker völlig unlöslich ist; auch müsste derselbe bei der Fällung mit Alkohol in Lösung bleiben. Dass kein Glykogen beigemengt ist, ergiebt sich daraus, dass das Jecorin durch Jod nicht gefärbt wird. Aus dem Verhalten des Jecorins gegen alkalische Kupferlösung lässt sich auf seine nahe Beziehung zum Glykogen oder Traubenzucker schliessen; zur Gewissheit wird diese Hypothese aber erst dann werden, wenn es gelungen sein wird, Zucker unter den Zersetzungsproducten desselben aufzufinden. Dass hier Vorsicht geboten ist, beweist das Verhalten des Chitins gegen Säuren, durch welche dieses in das reducirende Glukosamin übergeführt wird. Wie dem aber auch sein möge so geht aus den mitgetheilten Versuchen doch zur Evidenz hervor, dass man künftig bei Zucker- und Gesamtkohlehydrat bestimmungen in der Leber (und anscheinend auch in anderen Drüsen) auf die Anwesenheit des Jecorins wird Rücksicht nehmen müssen, und dass es falsch ist, die ganze Menge des z. B. durch einen wässerigen Leberauszug reducirten Kupferoxydes auf Traubenzucker oder den ganzen Phosphorgehalt des Alkoholätherextractes auf Lecithin zu beziehen.

## Beiträge zur Chemie des Meerwassers<sup>1)</sup>;

von

Axel Hamburg.

### II. Ein Apparat zur Bestimmung des Stickstoffgases und der Kohlensäure im Meerwasser.

Zur Untersuchung des Stickstoff- und Sauerstoffgases im Meerwasser ist Jacobsen's Methode<sup>2)</sup> die einzige, die sich als einigermaßen anwendbar erwiesen hat. Sie ist einfach und man kann sich derselben ohne Schwierigkeit an Bord eines Schiffes bedienen, doch nimmt sie viel Zeit in Anspruch, und die Ergebnisse derselben können keineswegs genau genannt werden. Zu Bestimmungen des Verhältnisses der absorbirten Sauerstoff- und Stickstoffmengen ist sie zwar geeignet; aber die Angaben der absoluten Stickstoffmengen, welche sie liefern kann, sind gewiss weniger zuverlässig. Und doch ist die Kenntniss von der absoluten Stickstoffmenge für die Hydrographie unvergleichlich wichtiger.

Ich glaubte daher, dass es möglicherweise der Mühe werth wäre, eine neue Methode zu versuchen, die zunächst den Zweck hätte, genaue Bestimmungen der absoluten Stickstoffmenge zu liefern. Da aber, wie ich in einem folgenden Aufsätze zeigen werde, der Kohlensäuregehalt des Meerwassers mit Temperatur und Druck in hohem Grade veränderlich ist, und eine befriedigende Bestimmung desselben mit derselben Vorsichtsmassregel, wie eine genaue Stickstoffgasbestimmung gemacht werden muss, so beschloss ich diese neue Methode auch für Bestimmungen der Kohlensäure im Meerwasser nutzbar zu machen.

Der Apparat<sup>3)</sup>, der hier unten beschrieben wird, hat zwei wesentliche Eigenschaften, die ihn von den älteren Methoden unterscheidet.

1) Der Apparat kann — wie oben erwähnt — sowohl

<sup>1)</sup> Theil I, s. 8. 140.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 167, 12.

<sup>3)</sup> Bei der Construction dieses Apparates ist Hr. Prof. Pettersson zu Stockholm mir behülflich gewesen.

zu Stickstoff- als auch zu Kohlensäurebestimmungen angewandt werden.

2) Das Auskochen und die Analyse des ausgekochten Gases können und müssen unmittelbar nach einander in demselben Apparate Statt finden.

Weil das Auskochen der im Meerwasser absorbirten Gase gleich nach dem Aufsammeln des Wassers geschehen muss, so ist dieser Apparat dazu bestimmt, ohne wesentliche Veränderungen bei schwachem Seegang an Bord angewandt werden zu können.

Der Apparat, welcher hier in Stockholm aus Glasmaterial von Geissler in Bonn zusammengesetzt wurde, findet sich auf der Tafel III schematisch dargestellt. Eine Photographie, die das Stativ, die Anordnung des Ganzen u. s. w. veranschaulicht, befindet sich auf der Tafel IV.

Wie man sieht, besteht der Apparat aus zwei verschiedenen Theilen: der eine ist zum Kochen des Wassers bestimmt, der andere zum Messen und zur Analyse des ausgekochten Gases; zwischen diesen beiden Haupttheilen ist während des jedesmaligen Auskochens eine luftdichte Verbindung hergestellt.

Zu dem ersten dieser Theile gehört der Auskochungsballon *B*, dessen unteres Ende mit dem dickwandigen Schlauche *S*<sub>1</sub> und dem Quecksilberbehälter *R*<sub>1</sub> in Verbindung steht. Das obere Ende trägt den Hahn *z* und den Trichter *Tr* und ist theilweise im Wasserbade *V*, durch welches ein Strom frischen Wassers geleitet werden kann, eingeschlossen. Uebrigens ist *B* fast ganz und gar in ein Becherglas *U*, welches mit Wasser gefüllt ist, eingesetzt. *U* seinerseits befindet sich in einem Wasserbad, dessen unterer Theil *P* von Kupfer und dessen oberer Theil *G* von Glas ist. Um im Wasserdampfbad soviel Wasserdampf wie möglich zu behalten, sind die Kanten von *G* mit dicken, ihrer ganzen Länge nach aufgeschnittenen Gummischläuchen versehen. Das Wasserbaddach *D* ist von Kupfer, die Kante von *D*, welche um *B* herumliegt, ist mit Kork bekleidet, der dicht an *B* schliesst. *D* besteht aus zwei symmetrisch gleichen Theilen, welche von den Vorsteckern *i* zusammengehalten werden. Nimmt



man diese weg, so kann *D* geöffnet und von *B* entfernt werden. *B* kann ungefähr 40 Ccm. fassen.

Der Theil des Apparates, der zum Messen und zur Analyse des ausgekochten Gases bestimmt ist, besteht aus dem Manometer ( $M_1 + M_2$ ), welches einerseits mit dem Schlauche  $S_2$  und dem Quecksilberbehälter  $R_2$ , andererseits mit dem System der Hähne 4, 5 und 6 und der Glocke *K* in Verbindung steht.  $M_1$  und  $M_2$  sind zwei gleichlaufende, in jeder Horizontalfläche der ganzen Länge der Graduirung nach gleiche in Millimeter getheilte Glasröhren. Die beiden Glasröhren liegen einander so nahe wie möglich.  $M_1$  ist an seinem oberen Theile zu einer kleinen Kugel ausgeblasen, die etwas weniger als die kleinste Quantität, welche man glaubt messen zu können, fasst. Damit der Apparat sowohl für Kohlensäure — wie auch für Luftbestimmungen anwendbar sein soll, ist der untere Theil der beiden Röhren weiter als der obere. Die ersten 41 Centimeter fassen ungefähr 0,017 Ccm. per Centimeter, die letzten 28 dagegen ungefähr 0,075 Ccm.  $M_1$  ist vom Zeichen *m* am Hahn 5 bis zum Schlusse der Graduirung genau calibrirt.

Aus der Tafel IV ersieht man, dass das Manometer und die Röhre mit den Hähnen 4, 5 und 6 am Stativ gut estgeschroben sind.  $R_2$  und *R*, können nach Belieben erhöht und gesenkt werden. Der Aussiedeballion mit den Hähnen 1, 2 und 3 ist nicht nur in der Horizontal- und Vertikalfläche beweglich, sondern kann auch leicht abgelöst werden, wenn der Gummischlauch bei *g* von der Röhre *l* abgezogen wird.

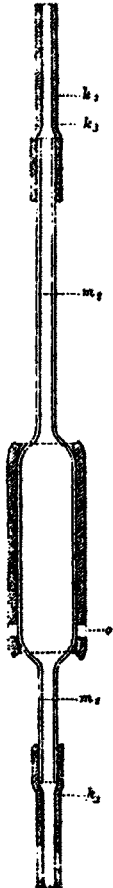
Eine durchaus luftdichte, Frankland'sche Verbindung zwischen dem Manometer und dem Auskochungsballion bewirkt man dadurch, dass man auf die Spitze von *h* ein kleines Stück Gummischlauch zieht, dessen Kanten ein wenig über die des Glases stehen, *Tr* mit Quecksilber füllt, *B* erhöht und festschraubt, so dass der Boden von *Tr* hart gegen das mit Gummi bekleidete Ende von *h* gepresst wird.

Eine ähnliche Zusammenfügung findet sich auch bei *f* zwischen  $M_1$  und der Hahnröhre. Dieselbe spielt dort keine andere Rolle, als dass die Anfertigung der Messröhre da-

durch minder schwierig und das Hantiren weniger gefährlich ist, wenn der Glasapparat und das Stativ auseinander genommen werden.

Eine Analyse der Gase im Meerwasser wird folgendermassen ausgeführt.

**Anordnung.** Alle Theile des Apparates, welche mit dem Meerwasser oder der ausgekochten Luft in Berührung kommen sollen, müssen mit destillirtem Wasser sorgfältig abgespült sein. Wie man bei diesem Spülen verfährt, ist leicht einzusehen.



Das Wasser, welches untersucht werden soll, kann entweder aus dem Wasserschöpfapparat direct in das Aussiedegefass gegossen oder erst in einer Pipette wie nebenstehende Figur zeigt, gemessen werden. Im ersteren Falle, den man als den sichersten annehmen muss, nimmt man *B* von dem Apparate los, zieht den Schlauch bei *g* von dem Rohre *l* ab, welchen man durch ein Stück Glasstab ersetzt. In *B* thut man soviel Quecksilber hinein, dass *B* ausserdem noch ungefähr 30 Ccm. fassen kann. Das Ende *a* befestigt man mit einem Gummischlauch an den Hahn des Wasserschöpfapparats, hält *B*<sup>1)</sup> in schiefer Richtung, um den Gegendruck des Quecksilbers zu vermindern, öffnet alle Hähne und füllt *B* mit Wasser. Während des Aufbewahrens bei einer Temperatur, die höher ist als der natürliche Wärmegrad des Wassers, muss *B* in senkrechter Stellung gehalten werden; der Hahn 3 muss geschlossen, aber die beiden übrigen offen sein. Das Wasser, welches *B* enthält, wird nach dem Kochen gemessen. Es wird durch den Hahn 2 und den Quetschhahn 9 abgezapft.

Ist die natürliche Temperatur des Meerwassers nicht allzuviel niedriger als der Wärmegrad, bei welchem man

<sup>1)</sup> *B* muss, so lange es sich auf dem Deck befindet, gut geschützt sein, z. B. in einem Holzklotz eingefalzt.

arbeitet, so braucht man sich nicht die Mühe zu geben *B* loszumachen. Man kann das Wasser dann erst in einer Pipette (Figur) aufbewahren, bis es untersucht werden soll. Um jegliche Abscheidung von Gasblasen in der Pipette zu verhindern, kann man auf eine einfache Weise einen hinreichenden Druck in derselben herstellen. Man braucht nur, wenn die Pipette gefüllt ist und Quetschhähne bei  $k_1$  und  $k_2$  angebracht sind, noch einen dritten Quetschhahn bei  $k_3$  anbringen. Wenn das Wasser aus der Pipette abgelassen wird, darf es keine all zu hohe Temperatur haben. Wenn das Wasser untersucht werden soll, zieht man den Schlauch  $k_1$  (Figur) über die Röhre *a* (Taf. III). Die Quetschhähne bei  $k_1$ ,  $k_2$  und  $k_3$  werden entfernt, und der Theil des Meerwassers, welcher der Menge entspricht, welche sich oberhalb  $m_2$  und unterhalb  $m_1$  befindet, wird durch den Hahn 1 und den Quetschhahn 9 herausgelassen, den Theil aber, welcher mit dem Volum (= 30 Cem.) zwischen  $m_1$  und  $m_2$  gleich ist, giesst man in *B* durch die Hähne 1 und 2. Das Wasser, welches in der Röhre *a-g-l* zurückbleibt, zapft man durch den Quetschhahn 9 ab und ersetzt dasselbe mit Quecksilber, wonach man so viel Quecksilber in *B* einfließen lässt, dass das Wasser durch den Hahn 3, ungefähr bis *d* im Boden von *Tr* hinaufsteigt.

Beabsichtigt man sowohl Stickstoff und Sauerstoff wie auch Kohlensäure auszukochen, so giesst man in *Tr* eine abgemessene Menge Schwefelsäure<sup>1)</sup>, die man in *B* hineinführt, füllt darauf *Tr* bis zur Hälfte mit Quecksilber und lässt etwas davon durch den Hahn 3 gehen, so dass die unterere Fläche des Quecksilbers ungefähr bei *n* steht. Das Wasser, welches untersucht werden soll, befindet sich nun zwischen einer oberen und einer unteren Quecksilbersäule.

Darauf hebt man den ganzen Ballon *B*, so dass der Boden von *Tr* hart gegen die mit Kautschuk bekleidete Spitze von *h* gepresst wird. Das Eudiometer  $M_1$ , die Glocke *K* mit der Hahnröhre sammt dem kleinen Becher *H* müssen dann erst mit Quecksilber gefüllt sein.

<sup>1)</sup> Ich pflegte zu 30 Cem. gewöhnlichen Meerwassers 0,2 Cem. einer Lösung, die ungefähr 1 Proc.  $H_2SO_4$  enthielt, anzuwenden.

Das Wasserbaddach  $D$  wird fest auf  $B$  gesetzt und das Wasserdampfbad  $P + G$  mit dem Wasserbade  $U$  unter  $D$  hinauf geschoben. Nun ist der Apparat zum Beginne des Auskochens fertig und hat ungefähr das Aussehen wie Tafel IV zeigt.

Das Auskochen. Bevor man mit dem Auskochen beginnt, muss man genau prüfen, ob die Verbindung bei  $d$  und die Hähne 3—6 dicht sind. Man muss ferner genau nachsehen, dass der Hahn 3 oder 4 sowie Hahn 1 und der Quetschhahn 9 gut geschlossen, aber der Hahn 2 und der Quetschhahn 8 offen sind. Das Wasser in  $P$  wird bis zum Sieden erhitzt, der Dampf erwärmt das Wasser in  $U$ <sup>1)</sup> und somit auch das Quecksilber und das Wasser in  $B$ . Nach einer Weile senkt man  $R_1$  so weit herunter, dass das Wasser in  $B$  zu kochen anfängt. Wenn die obere Fläche des Wassers ungefähr bis  $p$  gesunken ist, wird der Hahn 2 zuge dreht.  $R_1$  wird darauf gesenkt, die Hähne 6 und 7 geschlossen gehalten, 3, 4 und 5 werden mit Vorsicht geöffnet, damit die ausgekochte Luft aus dem oberen Theil von  $B$  in die Messröhre  $M_1$  geleitet wird. Da es nicht möglich ist, alle Luft und Kohlensäure als eine gesammte Gasmasse auf einmal auszukochen, sondern zu wiederholten Malen und für jedes Mal immer kleinere Partien, so bedient man sich der Glocke  $K$  als Reservoir für die gesammelte, ausgekochte Gasmenge. d. h. jede grössere oder kleinere Gasmenge wird erst von  $B$  in die Messröhre  $M_1$  und von da — nachdem man den Hahn 4 geschlossen — in die Glocke  $K$  hinübergeführt.

Man muss immer darauf acht geben, dass keine unnöthige

<sup>1)</sup> Wasserdampf hat auf Glas eine sehr schädliche Wirkung; es wird davon zerbrechlich und zerspringt leicht von selbst. Dagegen habe ich Veranlassung zu glauben, dass warmes Wasser nicht denselben schädlichen Einfluss hat, wenigstens nicht in gleich hohem Grade. Anstatt den Wasserdampf direkt auf den Ballon  $B$  wirken zu lassen, habe ich gegen Ende meiner in dem Folgenden beschriebenen Experimente diese Wirkung durch das mit Wasser gefüllte Becherglas  $U$  vermittelt. Ob diese Anordnung die gewünschte Wirkung hat, kann ich jedoch für den Augenblick nicht angeben.

und schädliche Wassermenge mit in  $K$  und  $M_1$ , deren Glaswände nur feucht sein müssen, hineinkommt. Jede ausgekochte Gasblase in der Hahnröhre  $n-d$  muss sich unmittelbar unter dem Quecksilber von  $R$  befinden, und wenn man die Blase nach  $M_1$  hinüberführt, hat man darauf zu achten, dass das Wasser aus  $B$  nicht weiter als bis  $e$  kommt.

Eine Hülfe beim Kochen erhält man, wenn man einen schwachen Strom kalten Wassers durch das Wasserbad  $V$  leitet. Der Druck des Wasserdampfes im oberen Theile von  $B$  wird dadurch vermindert, das Kochen geht schneller von Statten, die Gasblasen werden kleiner, gegen Ende des Kochens so klein, dass sie ungehindert in die Hahnröhre oberhalb  $n$  hinaufsteigen können, wenn das Quecksilber aus  $R_2$  nicht weiter als bis zum Hahn 3 geführt wird. Es muss immer darauf geachtet werden, dass die zuletzt ausgekochten Gasportionen sich in der feinen Röhre unter dem Hahn 3 sammeln, nicht in dem oberen Theile von  $B$ , damit sie mit der möglichst kleinsten Flüssigkeitsfläche in Berührung seien.

Das Auskochen der Luft erfordert gewöhnlich ungefähr 15—30 Minuten, das der Kohlensäure dagegen 1—2 Stunden.

**Abmessen und Analyse des ausgekochten Gases.**

Wenn das Gas, welches gemessen werden soll, sich in  $K$  befindet, führt man es nach  $M_1$  über. Das Quecksilber oder die Flüssigkeit von  $K$  bringt man bis zu dem Strich  $m$  beim Hahn 5; enthält  $K$  einige Absorptionsflüssigkeit, so muss man genau darauf achten, dass dieselbe den Hahn 5 nicht überschreitet. Der Hahn 7 wird geöffnet. Wenn man  $R_2$  in einem angemessenen Verhältniss erhöht oder senkt, so dass die Quecksilberfläche in  $M_2$  in gleiche Höhe mit der entsprechenden Fläche in  $M_1$  gestellt wird, so kann das Gas unter demjenigen Drucke, den ein in der Nähe hängendes Barometer anzeigt, gemessen werden. Die Temperatur in dem Wasserbad, welches  $M_1$  und  $M_2$  umgibt, wird beobachtet.

Alle Absorptionen werden in der Glocke  $K$  vorgenommen. Die Absorptionsflüssigkeit führt man entweder mittelst einer kleinen gekrümmten Röhre unter  $K$  hinein, oder auch durch  $h$  und die Hähne 4 und 6, nachdem die Verbindung

zwischen  $B$  und  $h$  durch die Senkung von  $B$  unterbrochen worden ist. Die Kohlensäure wird durch starke Kalilauge absorbiert, der Sauerstoff durch pyrogallussaures Kali. Bei Anwendung dieses letzteren Absorptionsmittels erhält man nach Cloëz<sup>1)</sup> und Boussingault<sup>2)</sup> wegen der Bildung von ein wenig Kohlenoxyd die Stickstoffmenge um ungefähr 0,2 Proc. zu hoch und die Sauerstoffmenge um ungefähr 0,4 Proc. zu niedrig. Dieser Fehler dürfte, was die Stickstoffmenge betrifft, ohne Berücksichtigung gelassen werden.

Es ist im Anfang dieses Aufsatzes erwähnt worden, dass bei dem hier beschriebenen Apparat darauf Rücksicht genommen wurde, denselben ohne wesentliche Veränderungen an Bord bei schwachem Seegang anwenden zu können. Da will ich denn vor Allem erwähnen, dass meiner Ueberzeugung und Erfahrung nach, Glasapparate keineswegs unbrauchbar oder verloren sind, sobald sie an Bord eines Schiffes kommen. Mit einiger Gewohnheit benutzt man Glasbähne und dergl. mit derselben Sicherheit als auf dem festen Lande. Doch ist es nothwendig, dass der ganze Apparat unverrückt festgeschraubt und gegen alle losen Gegenstände, die denselben beschädigen können, geschützt ist.

Um ein abgeschlossenes Gasvolumen zu messen, muss man bekanntlich Kenntniss von dem Drucke haben, welchem dasselbe ausgesetzt ist. Diesen Druck zu messen, scheint mir die grösste Schwierigkeit bei der Gasanalyse an Bord zu sein. Der Druck wird ja gewöhnlich mit einer Quecksilbersäule gemessen. Je länger diese ist, sei es, dass sie vertical oder horizontal ist, desto mehr Bewegungen macht sie, wenn das Fahrzeug schwankt. Die Kunst ist also, eine möglichst kurze Säule anzuwenden.

Es scheint mir, als wäre das Messen des Druckes in diesem Apparate glücklich gewählt. Wenn das Quecksilberniveau in  $M_1$  sich in gleicher Höhe mit dem Quecksilberniveau in  $M_2$  befindet und der Quetschhahn 10 geschlossen ist, und wenn die Röhren  $M_1$  und  $M_2$  sich einander so nahe

<sup>1)</sup> Compt. rend. 57, 870.

<sup>2)</sup> Das. 57, 895.

wie möglich befinden, so müssen die Schwankungen bei ungleicher Neigung des Arbeitstisches sehr unbedeutend sein. Wenn man nun den Apparat so stellt, dass die Durchschnittsfläche der Röhren  $M_1$  und  $M_2$  mit dem Kiel des Schiffes parallel ist, so dürften die Bewegungen, welche das Schwanken des Fahrzeugs verursachen könnte, vollständig ausgeglichen sein.

Eine gute Vorstellung von der Genauigkeit der hier beschriebenen Methode kann man durch die Beobachtungen, welche in den folgenden Aufsätzen erwähnt werden, erhalten. Nach diesen dürfte der Mittelfehler für Stickstoffgas- und Kohlensäurebestimmungen kaum  $\pm 0,2$  Proc. von der bestimmten Quantität übersteigen. Bei der Arbeit an Bord muss man natürlich den Fehler etwas grösser annehmen, doch dürfte dieser Apparat in allen Fällen, hinsichtlich des Stickstoffgases und der Kohlensäure, sichere Ergebnisse als die früher angewandten Methoden geben können. Was aber das Sauerstoffgas betrifft, so dürfte das Verhältniss umgekehrt sein.

Bunsen<sup>1)</sup> hat gezeigt, dass sauerstoffhaltiges Wasser, welches mit Quecksilber in Berührung steht, immer die Entstehung von etwas Quecksilberoxydul verursacht. Die Menge desselben ist zwar immer klein, doch hinreichend, um den Sauerstoffgehalt des Wassers um einige Procente zu vermindern. Da in dem hier beschriebenen Apparate das Wasser, welches untersucht werden soll, stets mit dem Quecksilber in Berührung ist, so kann derselbe hinsichtlich der Sauerstoffmenge kein zuverlässiges Resultat geben.

Um das Verhältniss zwischen den absorbirten Stickstoff- und Sauerstoffmengen zu untersuchen, dürfte man Jacobson's Methode mit Erfolg anwenden können. Zu diesem Zweck ist die absolute Menge der ausgekochten Luft von geringer Bedeutung.

### III. Ueber das Stickstoffgas des Meerwassers.

Lange hat der Irrthum geherrscht, dass der Luftgehalt in den tieferen Theilen des Meeres ungeheuer gross sei und

<sup>1)</sup> Gasometrische Methoden. Braunschweig 1877. S. 221.

einigermassen dem enormen Druck entspreche. Aber für eine solche Annahme haben alle neueren Untersuchungen auf diesem Gebiete keine Stütze gebracht.

Der Stickstoffgehalt in einem Tiefwasser ist derselbe, den dieses Wasser, als es sich zuletzt an der Oberfläche befand, absorbirt hatte. Dagegen ist die Menge des Sauerstoffes durch oxydirbare organische Stoffe und die lebenden Thiere stets etwas verringert. Die Menge des Stickstoffgases, welche ein Meerwasser absorbirt, hängt hauptsächlich von der Temperatur ab, weil die kleinen Schwankungen des Druckes von weniger Bedeutung sind. Kennt man daher den Absorptionscoëfficienten des Stickstoffgases für das Meerwasser und ausserdem den Stickstoffgehalt in einem Tiefwasser, so kann man mit einiger Sicherheit die Temperatur berechnen, die dieses Wasser hatte, als es sich das letzte Mal an der Oberfläche befand. Mit Anwendung dieses Satzes, gelangte Tornøe<sup>1)</sup> zu höchst interessanten Resultaten hinsichtlich der Circulation in dem norwegischen Nordmeere.

Der mit der Temperatur wechselnde Absorptionscoëfficient des Stickstoffgases im Meerwasser ist sowohl von Tornøe<sup>2)</sup> als auch von Dittmar<sup>3)</sup> untersucht worden, doch ist die Uebereinstimmung zwischen ihren Resultaten keineswegs gut. Bunsen<sup>4)</sup> und Dittmar haben den entsprechenden Coëfficienten in reinem Wasser bestimmt, und die Uebereinstimmung ihrer Angaben ist noch schlechter. Dass die Ungleichheiten wirklich bedeutend sind, ersieht man daraus, dass, wo Tornøe 14,40 gefunden, Dittmar 15,60, und wo Bunsen 20,35, Dittmar 24,40 gefunden hat.

Da ich während der Expedition des Freih. von Norden-skiöld 1883 ein kleines Material von Bestimmungen des Stickstoffgases im Meerwasser gesammelt hatte, musste ich

<sup>1)</sup> The norwegian North-Atlantic Expedition 1876—1878. Chemi etc. by Horcules Tornøe S. 72.

<sup>2)</sup> Das. S. 17.

<sup>3)</sup> Raport on the Scientific Results of the Voyage of H. M. S. Challenger etc. London 1884. Vol. I. S. 160.

<sup>4)</sup> Gasometrische Methoden, S. 192—209.



zu deren Verwerthung einige Normalbestimmungen haben, um sie damit zu vergleichen. Je mehr ich in die Kritik von Bunsen's, Dittmar's und Tornøe's Bestimmungen hineinkam, desto mehr wurde ich überzeugt, dass diese ganze Frage einer Revision bedürfe. Unter anderem hielt ich es für nothwendig, nicht nur die Wirkung der Temperatur, sondern auch die des Salzgehaltes auf die Menge des Stickstoffgases zu untersuchen.

Die Absorptionsversuche, welche weiter unten erwähnt werden, sind hauptsächlich nach einer neuen Bestimmungsmethode gemacht worden, indem der oben beschriebene Apparat angewandt wurde. Die Versuche wurden mit Wasser von den Salzgehalten 0 Proc., 1,7784 Proc., 2,6580 Proc. und 3,5126 Proc. und bei den Temperaturen 0°, +10° und +20° vorgenommen.

Die Wasserprobe, welche untersucht werden sollte, befand sich während der Absorption selbst in dem Aussiedeballon *B*, und dieser war in ein ziemlich grosses, gut isolirtes Wasserbad, dessen Temperatur constant gehalten wurde, niedergesenkt. Die angewandte Luft wurde aus dem Freien genommen und durch sauergemachtes Wasser, Baumwolle und eine Kugelhöhre geleitet, die Wasser von demselben Salzgehalt und derselben Temperatur, wie das Absorptionswasser, enthielt. Zuletzt wurde diese Luft in feinen Bläschen durch den Aussiedeballon (*B*) geleitet, in welchem die Flüssigkeit, die der Gegenstand der Untersuchung war, sich befand. Das Durchsaugen der Luft wurde durch eine Wasserluftpumpe bewirkt. Der obere Theil des Aussiedeballons stand mit einem offenen Quecksilbermanometer in Verbindung. Es dürfte unnöthig sein hinzuzufügen, dass das Barometer bei jeder Absorption beobachtet, und dass der Druckunterschied, welchen das Manometer angab, von dem abgelesenen Barometerstande subtrahirt wurde.

Das Aussieden wurde in Uebereinstimmung mit dem, was in der Beschreibung über den Apparat erzählt ist, vorgenommen. Bei der Analyse des ausgekochten Gases wurde zuerst die Kohlensäure mit Kalilauge, darauf das Sauerstoffgas mit pyrogallussaurem Kali absorbirt. Dieses Ab-

#### 444 Hamburg: Beiträge zur Chemie des Meerwassers.

sorptionsmittel würde eine Stickstoffgasmenge ungefähr um 0,2 Proc. zu hoch geben, welcher Fehler ohne Berücksichtigung gelassen werden könnte, besonders da wohl immer ein kleiner Rest von Gas in dem ausgekochten Wasser zurückbleibt.

In der untenstehenden Tabelle sind die Resultate sämtlicher Absorptionen vereinigt. Die abgelesenen Gasvolumina sind bis auf 0° und 760 Mm. und zur Absorption bei 760 Mm. trockenem Luftdruck reducirt.

Nr.	Bezeichnung des Wassers	Cl in Grm. per Lit.	Spec. Gewicht bei 4° (berechn.)	Proc. Cl	Proc. Salz	Temp. (Cels.)	Cubik-Centim. Stickstoffgas per Lit.	Dauer der Absorption (Stund.)
1	a	0,000	0,99987	0,0000	0,0000	0°	19,177	5
2	"	"	"	"	"	"	19,101	16
3	"	"	"	"	"	+10°	15,145	4
4	"	"	"	"	"	"	15,142	4
5	"	"	"	"	"	+20°	12,689	4 1/2
6	"	"	"	"	"	"	12,617	6
7	b	9,998	1,01436	0,9881	1,7784	0°	16,685	16
8	"	"	"	"	"	"	16,697	12 1/2
9	"	"	"	"	"	"	16,758	7
10	"	"	"	"	"	+10°	18,459	6 1/2
11	"	"	"	"	"	"	18,448	5
12	"	"	"	"	"	+20°	11,889	6
13	"	"	"	"	"	"	11,299	4 1/2
14	c	15,007	1,02139	1,4693	2,6580	0°	15,782	16
15	"	"	"	"	"	+10°	12,729	4 1/2
16	"	"	"	"	"	+20°	10,750	3
17	d	19,965	1,02815	1,9418	3,5128	0°	14,856	8
18	"	"	"	"	"	"	14,889	14 1/2
19	"	"	"	"	"	"	14,798	18
20	"	"	"	"	"	"	14,776	16 1/2
21	"	"	"	"	"	"	14,827	10 1/2
22	"	"	"	"	"	"	14,898	7
23	"	"	"	"	"	"	14,865	14 1/2
24	"	"	"	"	"	"	14,848	17
25	"	"	"	"	"	"	14,792	5
26	"	"	"	"	"	+10°	12,058	5
27	"	"	"	"	"	"	12,060	5 1/2
28	"	"	"	"	"	"	12,019	4 1/2
29	"	"	"	"	"	+20°	10,304	4
30	"	"	"	"	"	"	10,165	6 1/2

Insofern die angewandte Methode mit keinen grösseren constanten Fehlern behaftet ist, dürfte obige Tabelle eine ziemlich wahre Vorstellung von der grösseren oder geringeren Zuverlässigkeit der Experimente geben können. Der Durchschnittsfehler für jede einfache Bestimmung beläuft sich bis auf  $\pm 0,0276$  Ccm. oder ungefähr 0,2 Proc. von der bestimmten Quantität.

In der untenstehenden Tabelle sind die Durchschnittszahlen für Wasser mit demselben Salzgehalt und von derselben Temperatur auf eine anschaulichere Weise aufgestellt.

	Bezeichnung	Proc. Salz	Cubik-Centim. Stickstoff-gas per Lit. bei 0°	Differ.	Cubik-Centim. Stickstoff-gas per Lit. bei +10°	Differ.	Cubik-Centim. Stickstoff-gas per Lit. bei +20°
	a	0,0000	19,139	8,995	15,144	2,516	12,628
Dif.		1,7784	2,426		1,680		1,309
	b	1,7784	16,718	8,259	13,454	2,185	11,319
Dif.		0,8796	0,981		0,725		0,569
	c	2,6580	15,732	8,008	12,729	1,979	10,750
Dif.		0,8346	0,893		0,683		0,515
	d	3,5126	14,839	2,798	12,046	1,811	10,235

Aus Obigem ergibt sich, welchen grossen Einfluss nicht nur die Temperatur, sondern auch der Salzgehalt auf die Stickstoffabsorption hat. Der Salzgehalt des Meeres ist zwar wenig variabel, aber auch diese kleine Variation ist nicht zu vergessen. Ein Unterschied von 0,2 in dem Salzprocent entspricht einem Unterschied von ungefähr 0,15 bis 0,2 Ccm. in dem Stickstoffgehalt.

Die Variation der Stickstoffmenge mit dem Salzgehalt bei der Temperatur 0°, +10° und +20° kann durch folgende Interpolationsformeln ausgedrückt werden:

Bei	absorbirt Wasser vom Salzgehalt $s$ Proc. bei 760 Mm. trockenem Luftdruck aus atmosphärischer Luft die Stickstoffmenge	Formel Nr.
0°	19,139 — 1,5078 $\cdot s$ + 0,080732 $\cdot s^2$	1
+10°	15,144 — 1,0204 $\cdot s$ + 0,089412 $\cdot s^2$	2
+20°	12,628 — 0,79254 $\cdot s$ + 0,031681 $\cdot s^2$	3

Beim Ausrechnen dieser Formeln habe ich die Bestimmungen für das Wasser  $c$  ausgenommen, welche nicht sowie die übrigen aus mehreren einfachen Beobachtungen berechnete Durchschnittszahlen sind. Für dieses Wasser (Salzgehalt = 2,658 Proc.) geben die Formeln folgende Stickstoffmengen:

Temp.	Berechnete Stickstoffmenge	Beobachtete Stickstoffmenge
0°	15,702	15,732
+10°	12,710	12,729
+20°	10,745	10,750

Ebenso wie die oben stehenden Formeln für die Abhängigkeit der Stickstoffmenge von dem Salzgehalt, können natürlich auch Formeln für die Wirkung der Temperatur berechnet werden. Eine solche, direct aus den Beobachtungen ausgesuchte Formel für destillirtes Wasser, würde folgendes Aussehen haben:

$$N = 19,139 - 0,4735 t + 0,0074 t^2.$$

Diese Formel ist für Temperaturen, welche nur unbedeutend höher als +20° sind, völlig unbrauchbar, weil das dritte Glied allzu schnell wächst. Für eine Temperatur von beinahe +40° giebt die Formel einen mit der Temperatur steigenden Stickstoffgehalt an. Aber nimmt man an, dass die Stickstoffmenge bei 100° = 0 Ccm. ist, und berechnet eine neue Formel mit einem vierten Glied, so erhält man

$$N = 19,139 - 0,48616 t + 0,009301 t^2 - 0,00006353 t^3,$$

welche für Temperaturen über +20° ziemlich wahrscheinliche Werthe giebt und für Temperaturen zwischen 0° und 20° Werthe, die mit denen, welche die erste Formel giebt, beinahe identisch sind. Mit Hülfe der Formeln Nr. 1, 2 und 3 sammt der obenerwähnten Annahme habe ich für

die Salzgehalte 0, 1, 2, 3 und 3,5 Proc. die untenstehenden Formeln berechnet.

Wasser vom Salzgehalt	absorbirt bei 760 Mm. trockenem Luftdrucke und der Temperatur $t$ aus atmosphärischer Luft die Stickstoffmenge	Formel Nr.
0,0	$19,189 - 0,48616 t + 0,009301 t^2 - 0,00006858 t^3$	4
1,0	$17,712 - 0,48828 t + 0,0078786 t^2 - 0,00005362 t^3$	5
2,0	$16,446 - 0,38260 t + 0,0068794 t^2 - 0,00004698 t^3$	6
3,0	$15,342 - 0,34922 t + 0,0063180 t^2 - 0,00004860 t^3$	7
3,5	$14,851 - 0,33720 t + 0,006200 t^2 - 0,00004818 t^3$	8

Diese Formeln sind der Tabelle, welche hier unten mitgetheilt wird, zu Grunde gelegt. Die Stickstoffmengen für Temperaturen unter 0° habe ich durch das Ausschuchen von den wahrscheinlichsten Differenzen erhalten.

Tabelle

zeigend, wie viele Cubikcentimeter Stickstoffgas (bis auf 0° und 760 Mm. reducirt) ein Liter Wasser von unten stehenden Salzgehalten und Temperaturen bei 760 Mm. trockenem Luftdruck absorbiren kann.

Temp.	Salzgehalt = 0,0 Proc.	Differenz	Salzgehalt = 1,0 Proc.	Differenz	Salzgehalt = 2,0 Proc.	Differenz	Salzgehalt = 3,0 Proc.	Differenz	Salzgehalt = 3,5 Proc.	Temp.
-3°	20,69	1,63	19,06	1,40	17,66	1,21	16,45	0,52	15,93	-3°
-2	20,15	1,55	18,60	1,36	17,24	1,17	16,07	0,52	15,55	-2
-1	19,64	1,49	18,15	1,31	16,84	1,14	15,70	0,51	15,19	-1
0	19,14	1,43	17,71	1,26	16,45	1,11	15,34	0,49	14,85	0
+1	18,66	1,37	17,29	1,22	16,07	1,07	15,00	0,48	14,52	+1
2	18,20	1,31	16,89	1,18	15,71	1,04	14,67	0,47	14,20	2
3	17,76	1,26	16,50	1,14	15,36	1,01	14,35	0,46	13,89	3
4	17,34	1,22	16,12	1,10	15,02	0,98	14,04	0,44	13,60	4
5	16,93	1,17	15,76	1,06	14,70	0,95	13,75	0,43	13,32	5
6	16,54	1,13	15,41	1,02	14,39	0,92	13,47	0,43	13,04	6
7	16,17	1,09	15,08	0,99	14,09	0,90	13,19	0,41	12,78	7
8	15,81	1,05	14,76	0,96	13,80	0,87	12,93	0,40	12,53	8
9	15,47	1,01	14,46	0,93	13,53	0,85	12,68	0,39	12,29	9
10	15,14	0,96	14,16	0,91	13,26	0,82	12,44	0,38	12,06	10
11	14,83	0,95	13,88	0,87	13,01	0,80	12,21	0,38	11,83	11
12	14,53	0,92	13,61	0,85	12,76	0,77	11,99	0,37	11,62	12
13	14,25	0,89	13,36	0,83	12,53	0,76	11,77	0,35	11,42	13
14	13,98	0,87	13,11	0,80	12,31	0,74	11,57	0,34	11,23	14

Temp.	Salzgehalt = 0,0 Proc.	Differenz	Salzgehalt = 1,0 Proc.	Differenz	Salzgehalt = 2,0 Proc.	Differenz	Salzgehalt = 3,0 Proc.	Differenz	Salzgehalt = 3,5 Proc.	Temp.
15	13,73	0,85	12,88	0,78	12,10	0,72	11,38	0,34	11,04	15
16	13,48	0,62	12,66	0,77	11,89	0,70	11,19	0,32	10,87	16
17	13,25	0,81	12,44	0,74	11,70	0,68	11,02	0,32	10,70	17
18	13,03	0,79	12,24	0,73	11,51	0,66	10,85	0,31	10,54	18
19	12,82	0,77	12,05	0,71	11,34	0,65	10,69	0,30	10,39	19
20	12,63	0,76	11,87	0,70	11,17	0,63	10,54	0,29	10,25	20
21	12,44	0,75	11,69	0,68	11,01	0,62	10,39	0,28	10,11	21
22	12,27	0,74	11,53	0,67	10,86	0,61	10,25	0,27	9,98	22
23	12,10	0,73	11,37	0,65	10,72	0,60	10,12	0,27	9,85	23
24	11,95	0,72	11,23	0,65	10,58	0,58	10,00	0,27	9,73	24
25	11,81	0,72	11,09	0,64	10,45	0,57	9,88	0,26	9,62	25

Auf der Tafel V findet sich obenstehende Tabelle graphisch dargestellt, welches mit Vortheil angewandt werden kann, wenn es sich um Stickstoffmengen, Temperaturen und Salzgehalte, die zwischen den in der Tabelle aufgenommenen liegen, handelt. Um die Interpolation zwischen den gezeichneten Curven zu erleichtern, gibt es eine „Scala“ für das Abnehmen der Stickstoffmenge mit zunehmendem Salzgehalt und constanter Temperatur, wie auch für das Abnehmen der Temperatur mit zunehmendem Salzgehalt und constanter Stickstoffmenge.

Wie schon erwähnt, war es im Anfang dieser Untersuchung mein Wunsch, nur Bunsen's, Tornøe's und Dittmar's widersprechende Angaben beurtheilen zu können. Um ihre Resultate mit den meinigen zu vergleichen, habe ich die folgende Tabelle aufgestellt.

Die Zahlen, welche ich für reines Wasser gefunden, habe ich, um den Vergleich mit denjenigen von Bunsen und Dittmar zu erleichtern, auf Absorption von reinem Stickstoffgas reducirt, indem ich sie mit 0,7905 dividirt habe. Der Stickstoffgehalt der angewandten Luft wurde zu 79,05 Volumenprocent angenommen.

Bei d. Temp.	unter dem Drucke von 760 Mm. absorbirt ein Liter						Temp.
	reines Wasser aus reinem Stickstoffgas untenstehende Cubikcent. Stickstoff nach			„Meerwasser“ aus atmosphärischer Luft untenstehende Cubikcent. Stickstoff nach			
	Bunsen	Dittmar	Hamburg	Tornöe	Dittmar	Hamburg	
0°	20,35	24,40	24,21	14,40	15,60	14,85	0°
+5	17,94	21,62	21,42	13,25	13,86	13,32	+5
10	16,07	19,43	19,15	12,10	12,47	12,06	10
15	14,78	17,65	17,37	10,95	11,34	11,04	15
20	14,03	16,19	15,98	—	10,41	10,25	20
25	—	14,95	14,94	—	9,62	9,62	25

Die Differenzen sind im Allgemeinen bei den niederen Temperaturen am grössten. Was reines Wasser betrifft, so dürfte die Tabelle die ziemlich gute Uebereinstimmung zwischen Dittmar's und meinen Bestimmungen darthun, während die von Bunsen gefundenen Absorptionscoëfficienten für Stickstoffgas allzu niedrig sind.

In Bezug auf das Meerwasser zeigen meine Bestimmungen dagegen eine viel bessere Uebereinstimmung mit denjenigen von Tornöe als deren Dittmar's. Deswegen will ich an Folgendes erinnern:

Dass Tornöe bei der niedrigsten Temperatur (0°) einen relativ sehr niedrigen Stickstoffgehalt gefunden, dürfte sich theils aus dem Grunde erklären lassen, dass er die Absorption nicht in demselben Gefäss vorgenommen, in welchem das Aussieden geschah, theils auch durch die von ihm angewandte Methode Jacobsen's. Der Druck, unter welchem die Flüssigkeit in Jacobsen's Apparat kocht, ist höher bei grösseren Mengen ausgekochten Gases, während die Wärmequelle ungefähr dieselbe ist. Deshalb kann man nicht erwarten, aus einer grösseren Menge absorbirten Gases im Vergleiche ebensoviel ausgetrieben zu erhalten, als aus einer kleineren.<sup>1)</sup>

Weder Tornöe noch Dittmar haben genau angegeben,

<sup>1)</sup> Dass Tornöe einen zu niedrigen Stickstoffgehalt bei 0° gefunden, dürfte zu dem von ihm ausgesprochenen unrichtigen Satze, dass die Stickstoffmenge der Temperatur proportional ist, Veranlassung gegeben haben.

von welchem Salzgehalt das Wasser war, welches sie bei den Absorptionen anwandten. Tornøe sagt, dass er sich eines Meerwassers von einigermaßen hohem specifischen Gewicht bedient habe. Dittmar dagegen hat ein sehr problematisches, von ihm selbst bereitetes Meerwasser angewandt. Er sagt jedoch, dass er sich Mühe gegeben, eine Salzlösung hervorzubringen, welche hinsichtlich ihrer Zusammensetzung so nahe wie möglich dem Meerwasser komme.

Für 0°, die Temperatur, bei welcher die Unterschiede zwischen Tornøe's, Dittmar's und meinen Resultaten am grössten sind, ist die Zahl, welche ich gefunden, die Durchschnittzahl von neun einfachen, gut mit einander übereinstimmenden Bestimmungen. Dieselbe muss deshalb eine gewisse Glaubwürdigkeit haben, insofern die Methode, die ich angewandt, mit keinen constanten, mir unbekanntem Fehlerquellen behaftet ist.

#### IV. Von der Kohlensäure im Meerwasser.

Von allen Bestandtheilen des Meerwassers hat keiner sich so schwer mit Sicherheit bestimmen lassen, als die Kohlensäure. Ich glaube behaupten zu dürfen, dass man jetzt noch keinen richtigen Begriff von dem wahren Kohlensäuregehalt des Meeres oder von den Schwankungen desselben hat. Und ebenso unsicher wie man die Kenntniss von der Quantität der Kohlensäure ansehen kann, ebenso schwankend ist die Auffassung von den Bindemitteln, welche die Kohlensäure im Meerwasser zurückhalten. Ein kurzer Rückblick auf die Ansichten in Betreff dieser Frage, welche in letzterer Zeit aufgeworfen ist, dürfte daher nicht ohne Interesse sein.

Jacobsen<sup>1)</sup>, der Chemiker der deutschen Pommerania-Expedition, pflegte, um die Kohlensäure im Meerwasser zu bestimmen, dasselbe bis zur Trockne zu destilliren und die Kohlensäure im Destillat zu bestimmen. Er fand in dem Wasser der Nordsee im Durchschnitt ungefähr 0,1 Grm. CO<sub>2</sub> pro Liter, welche Angabe der Wahrheit einigermaßen entspricht. Jacobsen meint, dass nur ein geringer Theil der

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 167, 1.



Kohlensäure im Carbonat gebunden sei; der grösste Theil werde auf eine eigenthümliche Weise von dem im Meerwasser aufgelösten Chlormagnesium zurückgehalten.

Buchanan<sup>1)</sup>, der Chemiker der englischen Challenger-Expedition, schrieb diese problematische Eigenschaft, statt dem Chlormagnesium, den Sulfaten zu. Daher fällt er vor jeder Bestimmung die Schwefelsäure mit Chlorbarium. Aber dieses Verfahren hatte keinen günstigen Einfluss auf seine Ergebnisse. Die Kohlensäuregehalte, welche er angibt, sind im Allgemeinen nur halb so hoch wie sie sein sollten.

Tornøe<sup>2)</sup>, Chemiker der norwegischen Nordmeeres-Expedition, zeigte das Unrichtige in Jacobson's und Buchanan's Auffassung, wie auch in den Methoden, welche sie angewandt. Tornøe meint, dass die Kohlensäure im Meerwasser ganz und gar von Basen gebunden sei; um dieselbe befriedigend bestimmen zu können, müsse man dasselbe sauer machen. Tornøe pflegte deshalb das Meerwasser mit verdünnter Schwefelsäure von bekanntem Gehalt in einem Strom kohlensäurefreier Luft zu kochen und die ausgetriebene Kohlensäure in Barytwasser zu absorbiren. Durch Titriren des angesäuerten Meerwassers mit Natronlauge und des Barytwassers mit Oxalsäure erhielt er für ersteres die Menge der neutralgebundenen Kohlensäure, für letzteres die Gesamtmenge der Kohlensäure. Den Unterschied zwischen diesen beiden Quantitäten nennt er die sauergebundene Kohlensäure. Da die Menge der sauergebundenen Kohlensäure immer kleiner ist als die der neutralgebundenen, und deshalb das Carbonat, welches das Meerwasser enthält, stets ein unvollständiges Bicarbonat ist, so — meint er — ist es überhaupt nicht möglich, dass freie Kohlensäure im Meerwasser vorkommt. Er scheint sogar der Ansicht zu sein, dass das Meerwasser nicht völlig mit Kohlensäure gesättigt ist.

Kurz nach Tornøe zeigte auch Schloesing<sup>3)</sup>, dass

<sup>1)</sup> Proc. R. Soc. 22.

<sup>2)</sup> The Norwegian North Atlantic Expedition 1876 1878. Chemistry. 2.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 90, 410.

die Kohlensäure im Meerwasser zu einem beinahe vollständigen Bicarbonat gebunden ist. Schloesing hatte durch eine vorhergehende Untersuchung<sup>1)</sup> dargelegt, dass, wenn man kohlensaurer Kalk in einem Gefäss mit Wasser hat und eine kohlensäurehaltige Atmosphäre in Contact mit der Oberfläche desselben, die Menge Bicarbonat, die sich bildet und in Lösung geht, von der Spannung der Kohlensäure in der Gasmischung abhängig ist. In Uebereinstimmung damit meint er, dass der Kohlensäuregehalt des Meerwassers von dem Kohlensäuregehalt der Luft abhängig ist, und dass das Meer, welches viel mehr Kohlensäure als die Luft enthält ein Reservoir und Regulator für die Kohlensäure in der Luft sein müsse.

Dittmar<sup>2)</sup> stellt sich ungefähr auf denselben Standpunkt, wie Tornöe und hebt hervor, dass das Meerwasser keine freie Kohlensäure enthält. Aus Buchanan's unzuverlässigen Kohlensäurebestimmungen am Bord des Challenger wagt er folgenden Schluss zu ziehen.

„Free carbonic acid in sea-waters is the exception. As a rule the carbonic acid is less than the proportion corresponding to bicarbonate.

In surface waters the proportion of carbonic acid increases when the temperature falls, and vice versa.

Within equal ranges of temperature it seems to be lower in the surface water of the Pacific than it is in the surface water of the Atlantic ocean.“

Unter den Proben von Meerwasser, welche ich während der Expedition des Baron Nordenskiöld nach Grönland 1883 Gelegenheit hatte zu schöpfen, wählte ich eine besondere kleine Sammlung für Kohlensäurebestimmungen aus. Dieselbe wurde in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt und nach der Rückkehr mit Hilfe des auf Seite 433 beschriebenen Apparates untersucht.

Da sich diese Methode hinsichtlich der Genauigkeit

<sup>1)</sup> Compt. rend. 74, 1553.

<sup>2)</sup> Rep. on the scient. res. of the voyage of H. M. S. Challenger etc Vol. I. Part 1, S. 103 u. 209. London 1884.

älteren Verfahrensarten bedeutend überlegen erwiesen hatte, so erwartete ich aus meinen Beobachtungen im Gegensatz zu denen früherer Beobachter bestimmte Schlüsse über die Variationen der Kohlensäure ziehen zu können; aber darin hatte ich nicht viel Glück. Dies beruhte keineswegs auf irgend einer ausserordentlichen Uebereinstimmung im Kohlensäuregehalt zwischen den verschiedenen Wassern. Im Gegentheil differirten diese sehr bedeutend; ja die Differenzen waren sogar ungefähr 50 Mal so gross wie der doppelte Durchschnittsfehler für jede einfache Bestimmung.

Wie ich mir dies erklären sollte, wusste ich anfangs nicht; inzwischen kam ich auf den Gedanken, dass die Kohlensäure in einem Meerwasser möglicherweise variabel sein könnte. Ich beschloss daher zu untersuchen, welchen Einfluss die Veränderungen der Temperatur und des Drucks<sup>1)</sup> haben könnten.

Schon aus den vorläufigen Versuchen zeigte es sich, dass ein Meerwasser mehr Kohlensäure chemisch zu binden vermag, wenn die Temperatur vermindert oder der Kohlensäuregehalt der Luft erhöht wird. So konnte z. B. ein Meerwasser, welches bei + 18,5° 47,2 Ccm. CO<sub>2</sub> per Liter enthielt, ungefähr 5 Ccm. mehr bei 0° aufnehmen, wenn es nämlich in beiden Fällen mit gewöhnlicher Zimmerluft in Berührung stand. Aber wenn es später -- fortwährend bei 0° -- während einiger Stunden mit kohlenstoffreier Luft behandelt wurde, sank der Kohlensäuregehalt bis auf 44,8 Ccm.

Da die Temperatur des Meerwassers sehr veränderlich, aber die Kohlensäure der reinen atmosphärischen Luft nach den Untersuchungen von Schulze, Reiset<sup>2)</sup>, Müntz und Aubin<sup>3)</sup> u. a. ziemlich constant ist, so glaubte ich, dass es vielleicht der Mühe werth wäre, wenigstens den Einfluss der Temperatur auf den Kohlensäuregehalt des Meerwassers etwas genauer zu untersuchen. Bei den Beobachtungen, welche ich zu diesem Zweck anstellte, verfuhr ich auf dieselbe Weise,

<sup>1)</sup> Als ich hiermit beschäftigt war, kannte ich Schloesing's Abhandlung noch nicht, und Dittmar's Werk war noch nicht herausgegeben.

<sup>2)</sup> Ann. Chim. Phys. [5] 26, 1382.

wie bei den Bestimmungen des Wechsels der absorbierten Stickstoffmenge mit Temperatur und Salzgehalt. Wie damals wurde auch jetzt der auf Seite 436 beschriebene Apparat in Anwendung gebracht. Das Hauptprincip bei den Experimenten war folgendes:

Eine abgemessene Menge (30 Ccm.) Meerwasser wurde bei einer für jeden Versuch constanten Temperatur mit einem Strom reiner Luft, mit Feuchtigkeit gesättigt und von gewöhnlichem Kohlensäuregehalt, behandelt. Wenn ich annehmen konnte, dass Gleichgewicht zwischen der Kohlensäure der Luft und der des Wassers herrschte, wurde die Absorption abgebrochen, und der Kohlensäuregehalt ermittelt.

Solche Absorptionsversuche wurden bei 0°, +10° und +20° vorgenommen. Die dabei angewandte Luft wurde von einem freien und offenen Platze genommen. Sie hatte einen Kohlensäuregehalt von ungefähr 0,027 Vol. Proc. und konnte als reine atmosphärische Luft angesehen werden.

Die Alkalinität des Wassers wurde in folgender Weise bestimmt: 200 Ccm. Meerwasser wurden mit verdünnter Schwefelsäure von bekanntem Gehalt sauer gemacht, in einem Strom kohlensäurefreier Luft gekocht und mit Natronlauge zurücktitriert (Phenolphthalein als Indicator).

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Nr.	Dauer der Absorption (Stunden)	Procent Salz	Alkalinität äquivalent mit Gramm neutralgeb. Kohlensäure	Temperatur Celsius	Ccm. Kohlensäure pro Liter	Grm. Kohlensäure pro Liter	Mittelzahl	Differenz
1	10 $\frac{1}{2}$	3,482	0,05093	0°	47,44	0,09330	0,09340	0,00295
2	14 $\frac{1}{2}$	"	"	"	47,54	0,09350		
3	5 $\frac{1}{2}$	"	"	+10°	46,12	0,09070		
4	5	"	"	"	45,86	0,09019	0,09045	0,00470
5	3 $\frac{1}{2}$	"	"	+20°	43,64	0,08533		
6	4	"	"	"	43,56	0,08567	0,08575	
7	15 $\frac{1}{2}$	3,513	0,05297	0°	49,11	0,09653	0,09681	0,00414
8	5	"	"	"	49,34	0,09704		
9	4 $\frac{1}{2}$	"	"	+10°	47,12	0,09267	0,09267	
10	6 $\frac{1}{2}$	"	"	+20°	44,49	0,08734	0,08734	0,00588

Diese Tabelle zeigt, welchen bedeutenden Einfluss die Temperatur auf den Kohlensäuregehalt hat. Eine Differenz von  $10^{\circ}$  in der Temperatur entspricht einer Differenz von 3 bis 6 Proc. im Kohlensäuregehalt. Der Einfluss der Temperatur ist grösser bei höherer Temperatur als bei niederer.

Wenn nun die im Meerwasser gebundene Kohlensäure so veränderlich ist, so muss man an jede Bestimmung derselben die unbedingte Forderung stellen, dass sie unter genau denselben Vorsichtsmassregeln wie die Luftbestimmungen gemacht wird. Den Kohlensäuregehalt in heimgebrachten Wasserproben — seien sie in zugeschmolzenen Glasröhren, oder in Flaschen mit noch so gut eingeschliffenen Stöpseln verwahrt — zu untersuchen, ist ebenso nutzlos, wie den Luftgehalt darin zu bestimmen.

Dass ich aus meinen auf Seite 453 erwähnten Analysen keine Schlüsse ziehen konnte, war natürlich die Folge davon, dass die verschiedenen Wasser, als sie eingeschmolzen und die zugeschmolzenen Röhren geöffnet wurden, nicht dieselbe Temperatur wie im Meere hatten und nicht mit Luft von gewöhnlichem Kohlensäuregehalt, sondern mit der kohlen-säurereicheren Atmosphäre eines eingeschlossenen Zimmers in Berührung kamen.

Aehnlich wird es sich erklären, dass es Tornøe nicht gelungen ist, aus seinen 78 Bestimmungen der Kohlensäure im Wasser des norwegischen Nordmeeres einige Schlüsse über gesetzmässige Variationen in dem Kohlensäuregehalt des Meerwassers zu ziehen, sei es, dass er die Tiefe oder die geographische Lage zum Ausgangspunkt nahm. Seine Bestimmungen sind an und für sich die genauesten, die es bisher gegeben; aber die Wasserproben, welche ihnen zu Grunde lagen, waren längere Zeit verwahrt worden und deshalb untauglich.

Meines Wissens giebt es augenblicklich keine zuverlässigen Beobachtungen über den Kohlensäuregehalt des Meerwassers. Dass man jedoch von künftigen Untersuchungen auf diesem Gebiet etwas mehr als ein resultatloses Analysiren zu erwarten hat, dürfte nicht zu kühn sein anzu-

nehmen. Wie schon Dittmar angenommen, sollen die Polarwasser reicher an Kohlensäure als die Wasser der tropischen Meere sein, und dies dürfte vielleicht nicht ohne Einfluss auf die Kohlensäure der atmosphärischen Luft sein. Die warmen Flächenströme, welche in der Richtung nach den Polen fließen, müssen während ihrer Fahrt nach den kälteren Gegenden immer mehr und mehr Kohlensäure aus der Luft absorbieren. Wenn man die grossen Unterschiede, welche nach obiger Tabelle in dem Vermögen des Meerwassers, bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Mengen Kohlensäure zu binden, vorzukommen scheinen, in Erwägung zieht, so wird man möglicherweise einen Erklärungsgrund finden zu dem relativ niedrigen Kohlensäuregehalt in der Atmosphäre, welchen die französische Expedition nach Cap Horn 1882 bis 1883 in der Nähe des südlichen Eismeres beobachtete.<sup>1)</sup>

Noch interessanter scheint mir die von derselben Expedition gemachte Beobachtung, dass der Kohlensäuregehalt in der Luft des Nachts kleiner als am Tage war, kleiner bei niederen Temperaturen als bei höheren. Um diese Erscheinungen zu erklären, weisen Müntz und Aubin auf die Wirkung des nahe liegenden Meeres hin. Die Richtigkeit dieser Erklärung dürfte kaum zu bezweifeln sein.

Sowohl Tornøe wie auch Dittmar wiederholen bei mehreren Gelegenheiten, dass das Meerwasser keine freie Kohlensäure enthält<sup>2)</sup>, weil das darin vorkommende Carbonat kein vollständiges Bicarbonat ist. Meine Absorptionsversuche zeigten mir, dass, wenn die Kohlensäurespannung so niedrig wie in gewöhnlicher Luft ist, das Meerwasser niemals soviel Kohlensäure, wie einem vollständigen Bicarbonat entspricht, zu binden vermag.<sup>3)</sup> Doch muss man es wohl im Verhältniss zu dieser Spannung als völlig gesättigt

<sup>1)</sup> Compt. rend. 98, 8. (1884.)

<sup>2)</sup> Schloesing scheint einer andern Ansicht zu sein.

<sup>3)</sup> Die Tabelle auf Seite 454 dürfte zeigen, dass die doppelte Alkalinität immer grösser ist als der durch Experiment gefundene Kohlensäuregehalt.

ansehen. Und wenn dies der Fall wäre, warum sollte das Meerwasser nicht die Fähigkeit haben, Kohlensäure zu absorbiren, da es Sauerstoff und Stickstoff absorbiren kann? Bei einem Versuch mit sauregemachtem Meerwasser zeigte es sich, dass dies aus normaler atmosphärischer Luft ungefähr 0,4 Ccm.  $\text{CO}_2$  pro Liter bei  $0^\circ$  absorbirte. Aber wenn sauregemachtes Meerwasser diese Fähigkeit hat, warum sollte gewöhnliches Meerwasser sie nicht haben?

Um dieser, wie es mir schien, interessanten Frage näher zu treten und um eine mit den chemischen Theorien übereinstimmende Erklärung über die Kohlensäure im Meerwasser zu geben, habe ich die Beobachtungen gemacht, welche im Folgenden dargelegt werden sollen.

Es schien mir, dass, wenn das Meerwasser keine freie Kohlensäure enthielte, ein Wasser, welches bis zur Hälfte seines Salzgehaltes verdünnt und mit gewöhnlicher kohlen-säurehaltiger Luft gesättigt wurde, genau die Hälfte von dem Kohlensäuregehalt des nicht verdünnten Wassers enthalten würde, oder vielleicht sogar noch etwas weniger. Enthielte es dagegen etwas mehr, so müsste dies ein Zeichen sein, dass freie Kohlensäure vorhanden war.

Bei diesen Verdünnungen zeigte es sich am vortheilhaftesten und sichersten, ein schwach alkalisches destillirtes Wasser von bekanntem Kohlensäuregehalt anzuwenden. Das von mir gebrauchte, destillirte Wasser, welches sicherlich von Ammoniak ziemlich frei war, enthielt nach Behandlung mit kohlen-säurehaltiger Luft 1,48 Ccm. gebundene Kohlen-säure auf einen Liter.

Mit Anwendung dieses Wassers und eines Meerwassers vom Salzgehalt 3,513 stellte ich nun zwei neue Wasserproben dar, welche von den Salzgehalten 2,6580 und 1,7784 waren. Diese Salzgehalte verhalten sich zu einander ungefähr wie 4 : 3 : 2.

Die Absorptionsversuche mit gewöhnlicher Luft, welche ich mit diesen Wasserproben gemacht habe, wurden ganz und gar in Uebereinstimmung mit denen auf Seite 454 erwähnten, ausgeführt.

## 458 Hamberg: Beiträge zur Chemie des Meerwassers.

Die Alkalinität ist nicht für jedes Wasser bestimmt.  
Unter Annahme von einem constanten Verhältniss zum  
Chlorgehalt ist sie berechnet.

Nr.	Dauer der Absorption (Stunden)	Proc. Salz	Gramm Chlor pro Liter	Alkalinität, äquivalent in Gramm neu- tralgebund. Kohlensäure pro Lit. (A)	Temperatur	Cubiceentim Kohlensäure pro Liter	Gramm Kohlensäure pro Lit. (CO <sub>2</sub> )	Mittelzahl (CO <sub>2</sub> )	CO <sub>2</sub> : 100 A	Sign.
7	15 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	3,518	19,965	0,05297	0°	49,11	0,09658	} 0,09681	182,8	a
8	5	"	"	"	"	49,84	0,09704		175,0	"
9	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	"	"	"	+10°	47,12	0,09267	0,09267	175,0	"
10	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	"	"	"	+20°	44,49	0,08784	0,08784	164,9	"
11	16	2,858	15,007	0,03982	0°	87,40	0,07855	0,07355	184,7	b
12	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	"	"	"	+10°	36,80	0,07189	0,07189	179,8	"
13	3	"	"	"	+20°	35,23	0,06928	0,06928	174,0	"
14	12 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	1,778	9,972	0,02646	0°	28,08	0,05139	} 0,05110	193,1	c
15	7	"	"	"	"	25,88	0,03080		185,2	"
16	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	"	"	"	+10°	24,83	0,04883	0,04901	185,2	"
17	5	"	"	"	"	25,01	0,04919	} 0,04765	180,1	"
18	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	"	"	"	+20°	24,23	0,04765		180,1	"

Das Resultat aus obenstehender Tabelle liegt in der letzten Colonne, wo das Verhältniss zwischen der gebundenen Kohlensäure und der Alkalinität angegeben ist. Der relative Gehalt von Kohlensäure im Meerwasser wächst mit der Verdünnung. In dem am meisten verdünnten Meerwasser ist der relative Kohlensäuregehalt ungefähr 6—8 Proc. höher, als in dem ursprünglichen.

Dieses Verhältniss dürfte man ohne Schwierigkeit erklären können, wenn man die von Berthollet gegründete, von Guldberg und Waage weiter entwickelte Theorie von den chemischen Massenwirkungen zu Hilfe nimmt. Diese Theorie kann in Kürze auf folgende Weise charakterisirt werden:

Wenn zwei Stoffe A und B Veranlassung zur Entstehung zweier anderer Stoffe A<sub>1</sub> und B<sub>1</sub> liefern können, und es wird A und B Gelegenheit auf einander zu wirken gegeben, so entsteht innerhalb der Reactionssphäre eine Mischung von A, A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub> und B. Anfangs geht die Reaction in der Richtung, dass sich immer mehr Moleküle A<sub>1</sub> und B<sub>1</sub> bilden. In dem



schliesslichen Gleichgewichtszustand ist die Menge der Molekülen A von allen übrigen Mengen der Moleküle abhängig, und keine von diesen kann vermehrt oder vermindert werden, ohne das A vermehrt oder vermindert wird. Was von A gilt, gilt auch von den übrigen Molekülen.

Wenn diese Anschauung auf die Kohlensäure im Meerwasser angewandt wird, so muss man annehmen, dass darin neben einander auftreten:

freies Alkali	H <sub>2</sub> O	neutrales Alkalicarbonat	saures Alkalicarbonat	freie gelöste Kohlensäure.
---------------	------------------	--------------------------	-----------------------	----------------------------

Das Meerwasser enthält eine Mischung von Basen und Säuren. Es ist hauptsächlich der Unterschied zwischen den Aequivalenten der Basen und dem der stärkeren Säuren, oder die Alkalinität<sup>1)</sup> des Meerwassers, welche die Kohlensäure im Meerwasser bindet. Diese Alkalinität und die Kohlensäure der Luft sind die Ursache von der Kohlensäure im Meerwasser. — Wenn man ein völlig kohlenstoffreies Meerwasser mit kohlenstoffhaltiger Luft in Berührung bringt, so tritt folgende Reaction ein:

Die Kohlensäure der Luft veranlasst vor Allem ihre mechanische Absorption durch das Meerwasser. Ein Theil hiervon wird unmittelbar darauf von dem freien Alkali zu Carbonat und Bicarbonat gebunden. Die Verminderung in der freien Kohlensäure wird im nächsten Augenblick mehr als hinreichend durch neue aus der Atmosphäre mechanisch absorbirte Kohlensäure ersetzt, welche eine neue Menge Carbonat und Bicarbonat bildet. So schreitet die Reaction Schritt für Schritt fort, das freie Alkali wird mit abnehmender Schnelligkeit immer geringer, die Carbonate und die freie Kohlensäure immer grösser, zuletzt tritt ein Gleichgewichtszustand ein, in welchem

1. die mechanisch absorbirte Kohlensäure der Temperatur des Wassers und dem Partialdruck der Kohlensäure in der Atmosphäre vollkommen entspricht;

<sup>1)</sup> Ich habe im Folgenden angenommen, dass diese Quantität in ein und demselben Wasser constant ist, d. h. die Avidität der Kohlensäure in Verhältniss zu den übrigen Säuren habe ich = 0 gesetzt.

2. das Verhältniss zwischen dem freien Alkali des Meerwassers und der mechanisch absorbirten Kohlensäure ein solches ist, dass keine weiteren Moleküle Carbonat und Bicarbonat entstehen können.

Die in der Tabelle auf S. 458 aufgenommenen Bestimmungen, welche sich auf Absorptionsversuche von hinreichender Dauer gründen, um die Verhältnisse im Gleichgewichtszustande zu zeigen, sind in Uebereinstimmung mit dieser Auffassung in untenstehender Tabelle aufgeführt.

Der Deutlichkeit wegen will ich folgende Erklärungen über die Bedeutung einiger Columnen vorausschicken.

$\delta$  = die Alkalinität des Wassers = eine mit dem freien Alkali und mit der Quantität von Basen, welche die Kohlensäure bindet, äquivalente Menge neutralgebundener Kohlensäure.

$\epsilon$  = die Totalmenge Kohlensäure, welche das Wasser bei der Temperatur  $\alpha$  aus einer Luft, deren Kohlensäuregehalt  $x$  ist, aufzunehmen vermag.

$\vartheta$  = die freie Kohlensäure, welche der Temperatur  $\alpha$ , dem Salzgehalt  $\gamma$  und der Kohlensäurespannung  $x$  entspricht. Weil die Einwirkung des Meerwassersalzes auf die mechanische Absorption der Kohlensäure ins Wasser nicht bekannt ist, habe ich die Quantitäten  $\vartheta$  mit Hilfe der Untersuchungen Bunsen's über das Vermögen des reinen Wassers und derjenigen Setschenow's<sup>1)</sup> über das Vermögen der Salzlösungen, Kohlensäure zu absorbiren, berechnet.

<sup>1)</sup> Mem. Akad. St. Petersburg. [7]. 22, Nr. 6.

<sup>2)</sup> Hinsichtlich der Zuverlässigkeit dieser Berechnungen muss ich folgendes erwähnen. Ich habe angenommen: 1. Dass der Salzgehalt ausschliesslich aus Chlornatrium bestehe. 2. Dass die Menge Kohlensäure, welche Chlornatriumlösungen nach Setschenow absorbiren können, ausschliesslich freie Kohlensäure sei. 3. Dass die Variationen in der Einwirkung des Salzgehaltes gesetzmässig mit abnehmender Temperatur grösser werden, welche Annahme, obgleich die Beobachtungen Setschenow's nicht auf niedrigere Temperaturen als +15,2° sich erstrecken, eine wahrscheinliche Berechnung möglich gemacht hat.

Hieraus ergibt sich, dass die Werthe  $\vartheta$  keineswegs genau sind; aber ein Fehler von 2-3 Proc. dürfte zum fraglichen Zwecke von geringer Bedeutung sein.

$$\begin{aligned} r &= 2\delta - (\epsilon - \vartheta) \\ \eta &= 2\delta - 2\zeta = \epsilon - (\vartheta + \zeta). \end{aligned}$$

Temperatur $\alpha$	Sign. $\beta$	Proc. Salz $\gamma$	Alkalinität, äquiv. in Grm. neutralgeb. Kohlensäure pro Lit. $\delta$	Grm. Kohlen-säure in neu-tralem Carbonat gebunden $\epsilon$	Grm. Kohlen-säure in saur. Karbonat gebunden $\zeta$	Freie Kohlen-säure (Grm. pro Lit.) $\vartheta$	Die Total-menge Kohlensäure (Grm. p. Lit.) $\chi$	Der Kohlen-säuregeh. der Luft (Vol. Proc.) $\kappa$
0°	c	1,778	0,02646	0,00264	0,04764	0,00082	0,05110	0,027
	b	2,658	0,03982	0,00687	0,06590	0,00078	0,07855	
	a	3,518	0,05297	0,00988	0,08618	0,00075	0,09681	
+10°	c	1,778	0,02646	0,00448	0,04396	0,00057	0,04901	"
	b	2,658	0,03982	0,00879	0,06206	0,00054	0,07189	
	a	3,513	0,05297	0,01373	0,07839	0,00052	0,09267	
+20°	c	1,778	0,02646	0,00572	0,04148	0,00045	0,04765	"
	b	2,658	0,03982	0,01079	0,05806	0,00043	0,06928	
	a	3,513	0,05297	0,01901	0,06792	0,00041	0,08734	

Der auf Seite 458 ausgesprochene Satz, dass der Kohlensäuregehalt des Meerwassers mit der Verdünnung wächst, ist leicht mit Hilfe oben stehender Tabelle zu erklären. Wenn z. B. die Temperatur 0° ist und die Kohlensäurespannung der Luft 0,027 Vol. Proc., so hat das Wasser  $\alpha$ :

$$\vartheta = 0,00075$$

$$\eta = 0,08618$$

$$\zeta = 0,00988$$

$$\epsilon = 0,08681$$

Wenn man 500 Ccm. von diesem Wasser mit reinem kohlenstoffsaurem Wasser bis zu einem Liter verdünnt, so enthält dieses neue Wasser (c) an Volumeneinheit im ersten Augenblicke genau die Hälfte von dem Kohlensäuregehalt des nicht verdünnten Wassers.

$$\vartheta = \frac{1}{2} 0,00075 = 0,00038$$

$$\eta = \frac{1}{2} 0,08618 = 0,04309$$

$$\zeta = \frac{1}{2} 0,00988 = 0,00494$$

$$\epsilon = \frac{1}{2} 0,08681 = 0,04341$$

Das Verhältniss zwischen Molekülen freier Kohlensäure, saurem Carbonat und neutralem Carbonat dürfte anfangs ungefähr so wie in dem ursprünglichen Wasser sein. Wenn aber die Temperatur und der Druck constant sind, und die Communication mit der Luft frei ist, so muss dieses neue Wasser schon vom Augenblicke der Verdünnung an den

physischen Absorptionsgesetzen zu folgen streben und seine freie Kohlensäuremenge ungefähr zu verdoppeln suchen. Aber diese Vermehrung in der Masse der freien Kohlensäure im Verhältniss zur Alkalinität verändert das ursprüngliche Gleichgewicht und zwingt (eine gewisse Menge freien Alkalis<sup>1)</sup> in Carbonat und) eine gewisse Menge des letzteren in Bicarbonat überzugehen, damit Gleichgewicht wieder eintreten kann.

$$\vartheta = 0,00098 + 0,00044 = 0,00082$$

$$\eta = 0,04309 + 0,00455 = 0,04764$$

$$\zeta = 0,00494 - 0,00288 = 0,00266$$

$$\epsilon = \frac{\vartheta}{\zeta} = 0,05112.$$

Die Totalmenge Kohlensäure relativ zu der Alkalinität und dem Salzgehalt ist in dieser Weise vermehrt worden.

Die Einwirkung der Verdünnung kann in folgendem, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen geltenden, allgemeinen Satze ausgesprochen werden:

Wenn das Verhältniss zwischen der freien Kohlensäure und der Alkalinität ( $\vartheta:\delta$ ) wächst, so wächst das Verhältniss zwischen Molekülen sauren Carbonats und neutralen Carbonats ( $\eta:\zeta$ ); aus diesen beiden Ursachen folgt, dass auch das Verhältniss zwischen der Totalmenge Kohlensäure und der Alkalinität ( $\epsilon:\delta$ ) wächst.

Diese Regel ist der hauptsächlichliche Erklärungsgrund zu allen Veränderungen in dem Kohlensäuregehalt des Meerwassers.

Bekanntlich hat Schloesing die Ansicht ausgesprochen, dass der Kohlensäuregehalt des Meerwassers von dem Partialdruck der Kohlensäure in der Atmosphäre abhängig ist. Dies beruht natürlich darauf, dass die freie im Meerwasser absorbirte Menge der Kohlensäure dem Partialdruck in der über der Flüssigkeitsfläche stehenden Gasmischung proportional varürt. Wenn nun die Temperatur und die Verdünnung

<sup>1)</sup> Das freie Alkali ist wahrscheinlich eine so unbedeutende Quantität, dass selbst eine relativ grosse Vermehrung oder Verminderung derselben ohne grössere Bedeutung sein dürfte.

constant sind, der Partialdruck aber wächst, so wird die mechanisch absorbirte Kohlensäure vermehrt, das Verhältniss zwischen der freien Kohlensäure und der Alkalinität wächst, Moleküle Carbonat gehen in Bicarbonat über, und deshalb wächst auch die Totalmenge Kohlensäure.

Wie auf Seite 454 gezeigt wurde, ist der Kohlensäuregehalt des Meerwassers auch mit der Temperatur veränderlich. Dieses Verhältniss hängt wahrscheinlich von zwei Ursachen ab.

1. Die freie, mechanisch absorbirte Kohlensäure folgt den Absorptionsgesetzen; ihre Menge nimmt zu, wenn die Temperatur fällt, und dieser Zuwachs hat den gewöhnlichen Einfluss auf die Totalmenge Kohlensäure.

2. Hier kommt wahrscheinlich noch die Ursache dazu, dass die Affinität zwischen dem Alkali und der Kohlensäure des Meerwassers mit sinkender Temperatur etwas zunimmt.

Ein Umstand, der hier ausser Acht gelassen wurde, ist die dissociirende Einwirkung der Verdünnung. Nach Arrhenius<sup>1)</sup> würde diese für Vereinigungen zwischen starken Basen und schwachen Säuren höchst bedeutend sein. Aber die Carbonate des Meerwassers müssen davon eine Ausnahme machen. Darauf deutet das Verhältniss, dass nur ein Procent von dem totalen Kohlensäuregehalt des Meerwassers, welcher sich bis auf ungefähr 0,01 Procent von dem Gewicht des Wassers beläuft, als freie Kohlensäure auftritt. Vielleicht beruht dies theilweise darauf, dass die Kohlensäure im Vergleich mit anderen schwachen Säuren keine Neigung, Hydrat zu bilden, hat.

Aber auch diese kleine Dissociation ist hinreichend, um oben erwähntes Gesetz in einigen Fällen, wenn nämlich sowohl Verdünnung als auch Druck oder Temperatur gleichzeitig variiren, ungültig zu machen.

Stockholm, September 1885.

---

<sup>1)</sup> (Ühång till k. Svenska Vet. Akad. Handlingar 8, Nr. 14. S. 80.

## Calorimetrische Untersuchungen;

von

F. Stohmann.

Siebente Abhandlung.

Ueber den Wärmewerth der Oxybenzole;

von

F. Stohmann, P. Rodatz und H. Herzberg.

Ueber den Wärmewerth einiger Oxybenzole ist bereits früher Mittheilung gemacht.<sup>1)</sup> Wir haben diese Untersuchungen wieder aufgenommen, um die Werthe der noch fehlenden zu ergänzen und ausserdem, um den früher durch Verbrennen mit Kaliumchlorat für das Phenol gefundenen Werth einer Controlle durch die Verbrennung in freiem Sauerstoff zu unterziehen.

### 1. Oxybenzol, Phenol. $C_6H_5(OH) = 94$ .

Durch wiederholte Rectification in der Fabrik von C. Erdmann gereinigtes, festes, völlig farbloses Phenol wurde in grösserer Menge geschmolzen und langsam erkalten gelassen, worauf bei beginnendem Erstarren der noch flüssige Antheil von den schön ausgebildeten, langen Nadeln abgossen wurde. Die letzteren wurden mehrere Tage im Vacuum über Schwefelsäure verwahrt, dann zusammengeschmolzen. Die geschmolzenen Krystalle wurden in kurzhalssigen Lämpchen verbrannt. Ein Platindraht, welcher in den Asbestdocht eingeschoben war, diente zur Uebertragung der Wärme auf das erstarrte Phenol und zur Verflüssigung des Letzteren. Die Verbrennung erfolgte durchaus normal, ohne die geringste Spur von Rauch. Wasserstoff war in den Verbrennungsprodukten nicht nachweisbar, das dem Kupferoxydrohr angefügte Chlorcalciumrohr veränderte in keinem Falle sein Gewicht.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 31, 304.

<sup>2)</sup> Das Gleichbleiben des Gewichtes dieses Chlorcalciumrohres, welches hier, ebenso wie bei allen Benzolverbrennungen (siehe S. 259) constatirt wurde, liefert den Beweis, dass bei den Verbrennungen kein freier Wasserstoff gebildet und zugleich, dass keine unverbrannte Substanz verflüchtigt worden ist.

Die Details der drei Verbrennungen ergeben sich aus folgenden Daten.<sup>1)</sup>

	1.	2.	3.
$t$ . . . . .	116,5	132,7	109,5 pp
$v$ . . . . .	0,211	0,244	0,389 pp
$\vartheta_1$ . . . . .	117,6	134,0	111,6 pp
$\vartheta_n$ . . . . .	314,6	364,2	299,4 "
$n$ . . . . .	31	22	25
$\sum_1^{n-1} \vartheta_r$ . . . . .	7936	5690	5740 pp
$r_1$ . . . . .	313,5	363,2	299,6 pp
$v_1$ . . . . .	-0,175	-0,200	+0,022 pp
$\sum \Delta t$ . . . . .	-2,36	-0,46	+3,53 "
CO . . . . .	14,2	13,7	13,7 cal.
Dampf . . . . .	39,1	59,5	35,1 "
CO <sub>2</sub> . . . . .	2,1938	2,5425	2,0345 Grm.
Substanz ber. . . . .	0,7810	0,9054	0,7245 "
„ gewogen . . . . .	0,7835	0,9058	0,7248 "

Hiernach berechnet sich der Wärmewerth pro Gramm festes Phenol:

1. 7726 cal.
2. 7723 "
3. 7698 "

Mittel 7716 cal.

oder 725 304 cal. pro Gramm-Molekül.

In unseren früheren Bestimmungen, beim Verbrennen mit Kaliumchlorat, hatten wir 7681 cal. pro Gramm gefunden. Setzt man diesen Werth = 100, so ist jener = 100,45. Favre und Silbermann<sup>2)</sup> hatten für Phenol 7842,3 cal. gefunden, oder im Vergleich zu unserer ersten Zahl 102,1. Berthelot hat in seiner Mécanique chimique<sup>3)</sup> die Zahl von Favre und Silbermann adoptirt. Thomsen<sup>4)</sup> giebt die Verbrennungswärme von Phenoldampf von 18° zu 768760 cal. an. Diese Zahl lässt keinen Vergleich zu, da die Verdampfungswärme des Phenols nicht bekannt ist. Da Favre und Silbermann, zu der Zeit wo sie ihre 1852 publicirten Untersuchungen ausführten, wohl schwerlich ein Phenol von

<sup>1)</sup> Die Bedeutung der Bezeichnungen s. dies. Journ. [2] 33, 254.

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [5] 34, 443.

<sup>3)</sup> 1, 406.

<sup>4)</sup> Thermochemische Untersuchungen 4, 171.

so hoher Reinheit in Händen gehabt haben, wie es jetzt von der Industrie geliefert wird, und da ein Gehalt an Kresolen den Wärmewerth erhöhen muss, so ist unsere Zahl unzweifelhaft als die richtigere zu bezeichnen. Andererseits ist die geringe Abweichung unserer beiden Zahlen, die nach ganz verschiedenen Methoden, mit verschiedenen Calorimetern, mit verschiedenen Thermometern, mit verschiedenen Substanzen, zu verschiedenen Zeiten gewonnen wurden, eine sichere Controlle für die Richtigkeit beider Verfahren, und wir nehmen daher das Mittel aus beiden Beobachtungsreihen:

$$\frac{722\ 014 + 725\ 804}{2} = 723\ 959\ \text{cal.}$$

als den Wärmewerth des festen Phenols an.

## 2. Dioxybenzole.

### a. Ortho-Dioxybenzol, Brenzcatechin $C_6H_4(OH)_2 = 110$ .

Der Wärmewerth ist nach Früherem<sup>1)</sup>:

8075 cal. pro Gramm

668250 „ „ Gramm-Molekül.

### b. Para-Dioxybenzol, Hydrochinon $C_6H_4(OH)_2 = 110$ .

Reines, von Trommsdorff bezogenes, Hydrochinon wurde aus Wasser umkrystallisirt. Es bildete farblose Nadeln, welche bei 168,5° (uncorrigirt) schmolzen. Die Verbrennung erfolgte mit Kaliumchlorat in Calorimeter IV, an welchem wir inzwischen noch eine kleine Abänderung angebracht haben. Bislang wurde die Taucherglocke und das Rührwerk mit der Hand bewegt. War auch das Calorimeter mit einem Deckel aus Hartgummi, in welchem sich nur die nöthigsten Oeffnungen finden, verschlossen, und wurde auch die Hand mit einem ledernen Handschuh bedeckt, so war doch immer eine geringe, wenn auch minimale, Wärmeabgabe an das Calorimeter noch möglich, wenigstens denkbar. Um auch diesen Fehler noch auszuschliessen, ist das Calorimeter, ohne an seiner inneren Einrichtung Abänderungen zu treffen, in seinem oberen Theil neu construirt und mit einem Mechanis-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 31, 304.



mus versehen, durch welchen die Bewegung einer, von F. Hegershoff hier angefertigten, vortrefflich arbeitenden Froment'schen magnet-elektrischen Maschine auf die zu hebenden und zu senkenden Theile übertragen wird.

Wasserwerth, Füllung. Correctionszahl des Calorimeters IV sind dieselben, wie früher.<sup>1)</sup> Die Justirung des Thermometers 8a, welches hier benutzt wurde, ist in der Abhandlung über das Benzol<sup>2)</sup> gegeben, sein Werth ist  $100^{\text{pp}} = 1,3635^{\circ}$ .

Die Resultate der Verbrennungen ergaben pro Gramm Hydrochinon:

1.	6115 cal.
2.	6088 „
3.	6065 „
4.	6090 „
5.	6107 „
	<u>Mittel 6092 cal.</u>
	oder 670 120 „ pro Gramm-Molekül.

c. Meta-Dioxybenzol, Resorcin  $C_6H_4(OH)_2 = 110$ .

Der Wärmewerth ist nach Früherem<sup>3)</sup>:

6098 cal. pro Gramm
670 780 „ „ Gramm-Molekül.

Für die drei Dioxybenzole haben wir daher die Wärmewerthe:

Ortho-Dioxybenzol	668 250 cal.
Para-Dioxybenzol	670 120 „
Meta-Dioxybenzol	670 780 „

Die drei Isomeren haben also fast genau gleiche Verbrennungswärme. Wie weit die kleinen Differenzen, welche sich hier zeigen, auf Zufälligkeiten oder Beobachtungsfehler zurückzuführen sind, mag vorläufig dahin gestellt sein. Wir wollen aber nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass von Berthelot und Werner<sup>4)</sup> für die Neutralisationswärme dieser drei Verbindungen ebenfalls Differenzen

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 32, 414.

<sup>2)</sup> Das. 33, 248 ff.

<sup>3)</sup> Das. 31, 304.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 100, 586: Chem. Centr. 1865, S. 261.

468 Stohmann, Rodatz u. Herzberg: Ueber den gefunden sind, die in ganz gleichem Sinne verlaufen, nur noch ungleich schärfer hervortreten, als die kleinen Differenzen der Verbrennungswärmen. Die von Berthelot und Werner beobachteten Neutralisationswärmen sind:

Ortho-Dioxybenzol	8267 cal.
Para-Dioxybenzol	15560 „
Meta-Dioxybenzol	16397 „

Das Ortho-Dioxybenzol hat daher nur eine halb so hohe Neutralisationswärme wie die beiden anderen Verbindungen, die gefundene Verbrennungswärme ist ebenfalls geringer als bei den Isomeren. Die Neutralisationswärme und die Verbrennungswärme ist bei der Para-Verbindung gleichfalls um etwas kleiner als bei dem Metadioxybenzol.

### 3. Trioxybenzole.

#### a. Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3 = 126$ .

Der Wärmewerth ist nach Früheren<sup>1)</sup>:

4891 cal. pro Gramm

616 266 „ „ Gramm-Molekül.

Zur weiteren Controlle haben wir noch zwei neue Bestimmungen ausgeführt, dieselben ergaben pro Gramm:

4878 cal.

4909 „

Mittel 4893 cal.

also völlige Bestätigung unserer älteren Zahlen.

#### b. Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3 = 126$ .

Das von uns benutzte Präparat war aus einem sehr angesehenen Droguerie- und Chemikalien-Geschäft bezogen. In dem Zustande, wie wir es erhielten, erwies es sich schon bei blosser Betrachtung als eine nicht einheitliche Substanz, sondern bildete ein Gemenge von feinen Nadeln und kleiner schluppigen Krystallen. Beim Umkrystallisiren schieden sich zuerst beim Erkalten warzige, aus feinen Täfelchen gebildete Krystallmassen aus, auf denen sich bei längerem Stehen lange gelbe Nadeln vom Aussehen des Hydrochinons ab-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 31, 305.

setzten. Die Lösung der isolirten Nadeln gab mit Eisenchlorid eine gelbbraune Färbung, durch Bleizucker trat keine Fällung ein. Beim Erhitzen der trocknen Krystalle erfolgte bei 195° Zersetzung unter Schwarzfärbung. In höherer Temperatur trat Verkohlung ein. Durch mechanisches Ablesen, durch vielfache Umkrystallisation aus Wasser und aus Aether, worin die Nadeln sich als löslicher erwiesen, gelang es uns schliesslich, diesen fremden Körper zu beseitigen.

Das aus Wasser krystallisirte Phloroglucin bildete zu Warzen vereinte Aggregate von kleinen Täfelchen, deren wässrige Lösung, wenn sie einigermaßen concentrirt war, mit Eisenchlorid eine indigblaue Färbung annahm, bei Gegenwart von mehr Wasser jedoch röthlichblau wurde. Auf Zusatz von salpetersaurem Anilin und Kaliumnitrit trat die von Weselsky<sup>1)</sup> angegebene Reaction sehr schön ein, während die oben erwähnten Nadeln nur eine röthliche Färbung, aber nicht den charakteristischen rothen Niederschlag gaben. Die Krystalle verwitterten an der Luft. 2,0777 Grm. derselben verloren beim Trocknen bei 100° 0,4607 Grm. Wasser oder 22,17 Proc., die Zusammensetzung  $C_6H_3(OH)_3 \cdot 2H_2O$  verlangt 22,22 Proc. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz lag bei 205°. Nach Barth und Schroder<sup>2)</sup> liegt der Schmelzpunkt bei 206°, nach Tiemann und Will<sup>3)</sup> bei 209°. Das von Baeyer<sup>4)</sup> aus Malonsäureäther dargestellte Phloroglucin schmilzt dagegen erst bei 217°.

Die Verbrennung wurde mit Kaliumchlorat, unter denselben Bedingungen wie beim Hydrochinon angegeben, ausgeführt. Der Wärmewerth der wasserfreien Substanz war pro Gramm:

1. 4931 cal.

2. 4903 „

3. 4898 „

4. 4876 „

Mittel 4902 cal.

oder 917 652 cal. pro Gramm-Molekül.

Die Wärmewerthe der beiden Trioxybenzole:

Pyrogallol 616 266 cal.

Phloroglucin 617 652 „

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 9, 216.

<sup>2)</sup> Das. 12, 419.

<sup>3)</sup> Das. 14, 954.

<sup>4)</sup> Das. 18, 3458.

zeigen daher keine nennenswerthe Abweichung. Ihre Neutralisationswärmen sind nach Berthelot und Werner:

Pyrogallol 13803 cal.

Phloroglucin 18269 „

Es tritt also auch hier wieder dieselbe Erscheinung ein, wie bei den Dioxybenzolen: Geringe Verschiedenheiten der Verbrennungswärmen machen sich in gleichem Sinne bei den Neutralisationswärmen, bei letzteren aber in viel ausgeprägterem Masse geltend.

#### Achte Abhandlung.

#### Ueber den Warmewerth der Hydroxylgruppen in den Oxybenzolen.

Als eine der wichtigsten Aufgaben der Thermochemie ist die Erforschung derjenigen Veränderungen, welche durch den Eintritt gleicher Radicale in verschiedene Verbindungen herbeigeführt werden, zu bezeichnen, da sich auf diesem Wege Gesetzmässigkeiten ergeben müssen, die schliesslich zur Auffindung von Constanten führen werden, durch die der Warmewerth jeder Verbindung von bekannter Constitution sich im voraus feststellen lassen wird. Mit der Sammlung hierauf bezüglichen Materials sind wir seit langem beschäftigt und beabsichtigen jetzt die Ergebnisse unserer Untersuchungen, zu kleinen Gruppen geordnet, der Oeffentlichkeit zu übergeben.

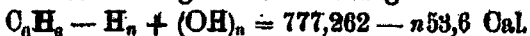
Vergleicht man die Verbrennungswärmen und die sich daraus, unter Benutzung der Berthelot'schen Zahlen  $C = 94$  Cal.,  $H_2 = 69$  Cal., ableitenden Bildungswärmen des Benzols und der Oxybenzole, so ergeben sich Beziehungen, die zwar, wie oben hervorgehoben, in geringem Masse schwankend sind, im grossen aber doch so hervortreten, dass mit der Substitution je eines Atoms Wasserstoff durch eine Hydroxylgruppe eine constante Veränderung des Warmewerths der Verbindung im negativen Sinne, und eine constante Veränderung der Bildungswärme, letztere aber positiv verlaufend, eintritt.

Folgende Zahlenreihe liefert hierfür den Beweis:

	Verbrennungs- wärme	Bildungs- wärme	Differenz gegen Benzol
Benzol, fest <sup>1)</sup> . . . . .	777 262	— 6 262	—
Phenol . . . . .	723 659	+ 47 341	53 603
Brenzcatechin. . . . .	668 250	+ 102 750	54 506.2
Hydrochinon . . . . .	670 120	+ 100 880	53 571.2
Resorcin . . . . .	670 780	+ 100 220	53 241.2
Pyrogallol . . . . .	616 266	+ 154 734	53 665.3
Phloroglucin . . . . .	617 652	+ 153 348	53 203.3

Mit dem Eintritt jeder Hydroxylgruppe in das Benzol verändert sich daher der Wärmewerth um durchschnittlich —53,6 Cal.

Für die Bildung der festen Oxyverbindungen des Benzols kann man also die allgemeine Gleichung:



aufstellen.

Dieser Werth scheint unverändert zu bleiben, wenn neben dem Hydroxyl noch andere Radicale in das Benzol eintreten. Der Wärmewerth der Benzoesäure<sup>2)</sup>  $C_6H_5COOH$  ist 766 282, der der Salicylsäure  $C_6H_4(OH)COOH$  ist 712 356, die Differenz beträgt daher —53,9 Cal. Hierauf werden wir in einer der nächsten Abhandlungen, bei den Carbonsäuren des Benzols, zurückkommen.

Andere Wärmetönungen treten ein, wenn die Hydroxylgruppe; Wasserstoff ersetzend, sich mit anderen Körpern vereint. Der Wärmewerth der Bernsteinsäure  $C_2H_3(COOH)_2$  ist 356 242<sup>3)</sup>, der der Weinsäure  $C_2H_2(OH)_2(COOH)_2$  ist 261 750 cal., die Differenz beträgt hier 2. 47,2 Cal.

Die Verbrennungswärme des Isopropylalkohols  
( $CH_3$ )<sub>2</sub>CHOH

ist nach Louguinine<sup>4)</sup> 478 264 cal. Geht dieser durch Substitution von je einem Atom Wasserstoff der beiden Methylgruppen durch Hydroxyl in Glycerin ( $CH_2OH$ )<sub>2</sub>CHOH über, so beträgt die Wärmetönung 2. 40,5 Cal., da nach unseren Untersuchungen<sup>5)</sup> der Wärmewerth des Glycerins 397 164 cal. ist.

<sup>1)</sup> Dies Journ. [2] 31, 257.

<sup>2)</sup> Das. 31, 303. <sup>3)</sup> Das. 31, 301.

<sup>4)</sup> Jahresb. d. Chem. 1830, S. 123. <sup>5)</sup> Dies Journ. [2] 31, 304.

Wir haben daher drei verschiedene Grössen der Wärmetönung, die aber unter sich gleichmässige Differenzen zeigen, nämlich:

	Differenz
bei den Oxybenzolen von $-53,6$ Cal.	} 6,4 Cal.
bei der Weinsäure $-47,2$ "	
beim Glycerin $-40,5$ "	

Diese Verschiedenheiten scheinen im Zusammenhange zu stehen mit der verschiedenen Constitution der Verbindungen. In den Oxybenzolen wird ein Atom Wasserstoff in dem dreiwerthigen Methin CH durch Hydroxyl ersetzt. Wenn die Weinsäure normale Dioxybernsteinsäure  $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH(OH)COOH} \\ \text{CH(OH)COOH} \end{array} \right.$  ist, so ist die Substitution der Hydroxylgruppe in je einer der beiden zweiwerthigen  $\text{CH}_2$  Gruppen erfolgt. Im Isopropylalkohol endlich wird, wenn derselbe in Glycerin verwandelt wird, je ein Wasserstoffatom der beiden einwerthigen  $\text{CH}_3$  Gruppen durch Hydroxyl vertreten.

Wenn es gestattet ist, aus diesen vereinzeltten Beobachtungen, deren weitere Prüfung vorbehalten wird, bestimmte Beziehungen abzuleiten, so würden dieselben folgendermassen zu formuliren sein:

1. Ersetzt ein Hydroxyl ein Wasserstoffatom in einem Methin: CH, so beträgt die Wärmetönung  $-53,6$  Cal.
2. Ersetzt ein Hydroxyl ein Wasserstoffatom in einer  $\text{CH}_2$  Gruppe, so beträgt die Wärmetönung  $-47,2$  Cal.
3. Ersetzt ein Hydroxyl ein Wasserstoffatom in einem Methyl,  $\text{CH}_3$ , so beträgt die Wärmetönung  $-40,5$  Cal.

Auf diese letzteren Beziehungen soll hier aber nur vorläufig hingewiesen werden, da weitere Untersuchungen darüber entscheiden müssen, namentlich wollen wir es auch unentschieden lassen, ob die Oxyverbindung der  $\text{CH}_2$  Gruppe in den Alkylradicalen  $\text{CH}_3\text{CH}_2$  denselben thermochemischen Werth besitzt, wie die im Aethylen  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ . Gewicht legen wir nur auf den sicher erwiesenen Werth der Hydroxylgruppe in den Oxybenzolen.

Leipzig, im Februar 1836.

## Ueber neue Apparate für elektrochemische Untersuchungen;

von

Nic. von Klobukow.

(Mittheilung aus dem elektrochemischen Laboratorium des Hrn. Prof. W. v. Miller an der k. b. technischen Hochschule München).

Das sich in neuerer Zeit immer mehr fühlbar machende Bedürfnisse der exacten Forschungen auf dem Gebiete der elektrochemischen Untersuchungen, namentlich für Zwecke der analytischen Chemie, stellt auch an die zu den genannten Untersuchungen angewandten Apparate grössere Anforderungen und verlangt eine stete Verbesserung derselben.

Aus den mannigfachen neuen Einrichtungen des neuen elektrochemischen Laboratoriums des Hrn. Prof. W. v. Miller seien für diesmal einige Apparate beschrieben in der Form, wie sie nach meinen Vorschlägen ausgeführt wurden und seit geraumer Zeit mit dem gehofften Erfolg in Anwendung sind.

### I. „Universalstativ“ für Elektrolyse<sup>1)</sup>.

Mit diesem Namen will ich den in Fig. 1 Taf. VI abgebildeten Apparat bezeichnen, dessen sämmtliche Theile an einer mit dem Arbeitstisch fest verbundenen Stange verstellbar angebracht sind.

Wenn ich auch glaube, dass aus der beiliegenden Zeichnung (Taf. VI, Fig. 1—3) die einzelnen Theile desselben zur Gänze ersichtlich sind, so scheint es mir doch nicht überflüssig, einige erläuternde Bemerkungen anzufügen.

Wird die Elektrolyse mit Anwendung einer Platinschale als Elektrode ausgeführt (wie das in unserer Zeichnung dargestellt ist), so dient als Träger der Schale  $s$  der Ring  $R$  mit drei eingelötheten Platinspitzen, wie das von Professor Classen vorgeschlagen wurde. Die zweite Elektrode  $E$  wird in den Träger  $d$  eingeklemmt, welcher letzterer am Muff  $D$

<sup>1)</sup> Die in jeder Hinsicht exacte Ausführung des Apparates geschah in den physik.-mech. Werkstätten von Dr. M. Th. Edelmann in München.

bezw. an der Querstange  $TT$  aus Hartgummi verstellbar befestigt ist.<sup>1)</sup> Die Zuleitungen des Stromes erfolgen: zur Schale  $S$  — bei  $m$ , vermittelt der Metallmasse des Stativs; zur Elektrode  $E$  — bei  $n$  mittelst der am Ende des Trägers  $d$  angebrachten Klemmschraube.

Die Zuleitungsdrähte sind mit der am Arbeitstisch fest angebrachten Wippe  $W$  verbunden, welch' letztere in den betreffenden Stromkreis eingeschaltet wird. Ausserdem sind an jedem Arbeitsplatz Zuleitungen zum Voltmeter vorhanden (in unserer Zeichnung nicht angedeutet), deren Ende bei der Messung der Potentialdifferenz an den Elektroden in geeigneter Weise an  $S$  und  $E$  angelegt werden.

Als weitere Theile des „Universalstativs“ functioniren: der zur Erwärmung der Flüssigkeit in  $S$  während der Elektrolyse dienende „Mikrobrenner“  $B$  und die mit einem Heber von besonderer Construction verbundene Flasche  $F$ , welche die zum Auswaschen des Metallniederschlags in der Schale während des Durchganges des Stromes dienende Flüssigkeit enthält. Die Einrichtung des genannten Hebers ist so getroffen, dass beim entsprechenden Oeffnen der Hähne  $h, h_1, h_2$ , einerseits die Waschflüssigkeit in die Schale, andererseits — der Inhalt der Schale in das Glas  $G$  übergeführt werden (wobei, wie leicht zu ersehen, ein „Ansaugen“ des Hebers entbehrlich wird, wenn man ihn vorher mit der Waschflüssigkeit angefüllt hat).

Sucht man bei der Einrichtung eines solchen Hebers die verbindenden Gummischläuche zu vermeiden, so tritt an Stelle derselben ein sog. „Dreiwegehahn“ aus Glas, und besteht also der ganze Heber aus einem Stück.

Bezüglich der Hähne  $h, h_1, h_2$  sei bemerkt, dass sich für unseren Zweck die von mir vorgeschlagene Form<sup>2)</sup> (in Fig. 3 abgebildet) als besonders geeignet erwiesen haben,

<sup>1)</sup> Einer ähnlichen Einrichtung bedient sich in neuerer Zeit auch Prof. Classen. Siehe: Classen, „Quantitat. chem. Analyse durch Elektrolyse.“ 2. Aufl. S. 46.

<sup>2)</sup> Siehe: N. v. Klobukow: „Ueber einen neuen Laboratoriumsapparat für Arbeiten unter Luftabschluss.“ Zeitschr. f. analyt. Chemie. 24, S. 899.



weil ein wiederholtes Oeffnen auf längere Zeit erforderlich ist.

Der positiven Elektrode *E* gab ich eine von den bisher angewendeten insofern abweichende Gestalt, als sie eine den Boden der Schale *S* genau nachahmende gewölbte Fläche repräsentirt — eine Einrichtung, welche aus theoretischen Gründen geboten erscheint, da offenbar dabei die Entfernung der einzelnen Punkte beider Elektroden stets dieselbe bleibt (siehe Fig. 2). Das Blech der Elektrode *E* besitzt, gegen die Mitte zu, eine kleine Oeffnung *O* (siehe Fig. 1 u. Fig. 2), welche den Zweck hat, eine bessere Circulation der Flüssigkeit in der Schale zu ermöglichen.

Eine genaue Bestimmung des Abstandes der Elektroden ist bei unserem Apparat dadurch gegeben, dass der Träger *d* eine Theilung besitzt; für eine event. Aenderung der „Stromdichtigkeit“ (Bei Anwendung einer Platinschale als negative Elektrode nur an der positiven Elektrode *E* möglich!) ist insofern Sorge getragen, als Elektroden von verschiedener Oberflächengrösse und Form hergestellt wurden.

Beabsichtigt man die Elektrolyse ohne Anwendung einer Platinschale als Elektrode, also mit zwei in den Elektrolyt eingesenkten Elektroden auszuführen, so sind die für diesen Zweck erforderlichen Anordnungen des „Universalstativs“ leicht zu treffen. Beide Elektroden werden mittelst Träger (von der Form wie *d* in Fig. 1) an der Querstange *TT* befestigt und das die zu elektrolysirende Flüssigkeit enthaltende Gefäss entweder auf die Tischplatte, oder, falls man die Flüssigkeit des Elektrolyten zu erwärmen beabsichtigt, auf den mit Drahtnetz bedeckten Ring *R* gebracht.

In beiden Fällen kann natürlich die oben beschriebene Auswaschvorrichtung ohne weiteres angewendet werden.

Vorrichtungen, welche es gestatten, die zu elektrolysirende Flüssigkeit während der Wirkung des Stromes in Bewegung zu setzen, habe ich bisher am Apparate nicht angebracht, obwohl ich ihre Zweckmässigkeit, vom wissenschaftlichen Standpunkte betrachtet, an dieser Stelle besonders betonen möchte; technische Schwierigkeiten und eine event. Complication der ganzen Einrichtung mögen

den heutzutage fast durchweg in der Praxis zu begegnenden Mangel an solchen Einrichtungen theilweise rechtfertigen.

Speciell für den in dieser Abhandlung beschriebenen Apparat könnte man vielleicht am einfachsten in der Weise zum Ziel gelangen, dass die mit einer entsprechenden Rührvorrichtung versehene Elektrode  $E$  in langsame rotirende Bewegung um ihre Axe versetzt wird; diesbezügliche Versuche behalte ich mir vor.

## II. „Schenkel-Apparat“ für Elektrolyse.<sup>1)</sup>

Dieser in den Fig. 4, 5 u. 6 (Taf. VI) in verschiedenen Ansichten abgebildete Apparat dient vor allem zur Untersuchung solcher flüssigen Elektrolyte, bei welchen die Bestimmung und Messung der entweichenden gasförmigen Zersetzungsproducten erforderlich ist und die nur in geringer Menge vorhanden sind, sowie zur Untersuchung von an der Luft unbeständigen Flüssigkeiten in einer geeigneten Gasatmosphäre; es dient ferner der Apparat für kleine qualitative Versuche und quantitative Versuche mit Salzlösungen und für einige später zu nennende Zwecke.

Den Haupttheil des Apparates bilden zwei unter einem rechten Winkel verschmolzene weite Glasröhren (1,5 Mm. Wandstärke), an welche oben die kurzen Gasableitungsröhren  $a$  und  $a_1$  angeschmolzen sind.

Die Schenkelröhren werden durch eingeschliffene Glasstöpsel, Gummikorke oder paraffinirte Holzkorke luftdicht verschlossen. Durch diese gehen, mit passender Dichtung und Führung, starke Platindrähte hindurch, an welche die Platinelektroden  $e$  und  $e_1$  unter einem Winkel von  $45^\circ$  angeietet sind; die Stromzuleitung geschieht vermittelt der an die genannten Drähte angebrachten Klemmen  $k$  und  $k_1$ .

Die Ausatzröhrchen  $a$  und  $a_1$  werden mit den Gasableitungsröhren  $r$  und  $r_1$  (siehe Fig. 6) durch kurze Gummischläuche beweglich verbunden, und der ganze Apparat entweder in einen besonders construirten Träger mit schwerer

<sup>1)</sup> In den phys.-mechan. Werkstätten von Böhm und Wiedemann in München fand der Apparat eine elegante und präcise Ausführung.

Fussplatte eingeklemmt, oder an ein gewöhnliches Stativ, wie aus Fig. 6 zu ersehen, angebracht. Letzteres geschieht namentlich, wenn die zu elektrolysirende Flüssigkeit zu erwärmen oder abzukühlen ist, zu welchem Zweck das in Form eines Wasserbades eingerichtete Gefäss mit Deckel *M* dient.

Die Elektroden *e* und *e*<sub>1</sub> sind je nach Bedürfniss:

1. Flache runde Bleche,
2. Runde aus wellenförmig gebogenem Blech hergestellte Platten,
3. Spiralförmig gebogene Drähte,
4. Gewöhnliche Spitzen oder endlich sog. „Wollaston'sche Spitzen.“

Wendet man die unter 2. angegebene Form der Elektroden an, was in solchen Fällen geschieht, wo man eine Oberflächenvergrößerung zu erzielen beabsichtigt, so ist es zweckmässig, die Riefung in vertikaler Richtung anzubringen (siehe Fig. 4, Seitenansicht und folg. Fig.), weil eben dadurch eine leichte Trennung der Gasblasen von den Elektrodenflächen, auf welchen sie sich ansammeln, erreicht wird.

Von Wichtigkeit erschien es auch, den Apparat in der Weise einzurichten, dass die in manchen Fällen unentbehrliche Trennung der an beiden Elektroden gebildeten Zersetzungsprodukte durch eine Membran in leichter Weise durchzuführen wäre; ich erreichte diesen Zweck mit Leichtigkeit mittelst der in Fig. 5 abgebildeten Vorrichtung.

Die beiden Schenkelröhren, welche an der mittleren Stossfläche genau angeschliffen sind, werden in eine vernickelte oder verplatinirte Messingarmatur *AA*<sub>1</sub> eingekittet, welch' letztere mittelst des Scharniers *h* und der in den Schlitz *t* eingreifenden Schraube *s* einen dichten Schluss des Apparates an den Stossflächen der Schenkelröhren vermittelt. Zwischen die vorstehenden Ränder der Armatur kommt die anzuwendende Membran (Thierblase, Pergament- oder Fliesspapier etc.) zu liegen, bzw. wird dieselbe beim Verschrauben des Apparates fest eingeklemmt.

Die anfangs dieser Beschreibung angedeuteten Anwendungen des Apparates mögen hier noch durch einige Bemerkungen näher erörtert werden.

Die Möglichkeit, die bei der Zersetzung entweichenden Gase getrennt vom Zersetzungsapparat, also über einer beliebigen Sperrflüssigkeit aufzufangen, zu messen und zu untersuchen, möchte ich als besonderen Vortheil des „Schenkelapparates“ hervorheben, besonders wenn man bedenkt, dass bei den meisten Apparaten, in welchen die Gase über der zu elektrolysirenden Flüssigkeit selbst aufgefangen werden, eine Regulirung des Abstandes der Elektroden in den meisten Fällen gar nicht durchführbar ist.<sup>1)</sup>

Zum Zweck der getrennten Auffangung der aus dem „Schenkelapparat“ entweichenden Gase ist letzterer nahezu bis unter die Mündungen der Röhren  $a$  und  $a_1$  mit der zu elektrolysirenden Flüssigkeit anzufüllen (siehe Fig. 6). Unter Umständen kann der Apparat auch vollständig, inclusive der Gasableitungsröhren  $r$  und  $r_1$  gefüllt werden, namentlich wenn die kleinen Luftmengen, welche sich im oberen Theile des Apparates und in den Gasableitungsröhren befinden, nicht mit aufgefangen werden sollten.

Die Gasableitungsröhren nun sind unter die Endiometer-röhren so einzuführen, dass ihre Mündungen  $O$  und  $O_1$  auf einer Horizontalen zu liegen kommen, d. h. dass sie gleichweit von der freien Oberfläche der Sperrflüssigkeit im Gefässe  $B$  (Fig. 6) sich befinden. Bei Einhaltung dieser Bedingung wird offenbar: der Druck des Gases auf die Flüssigkeiten in beiden Schenkeln der gleiche sein, folglich kann kein Uebersteigen aus dem einen Schenkel in den anderen stattfinden, (was bei ungleich starker Gasentwicklung scheinbar eintreten könnte).

Diese durch ein entsprechendes Heben oder Senken der Gasableitungsröhren mögliche Gasdruckregulirung in beiden Schenkeln des Apparates (wir reden selbstverständlich nur von dem Fall, wo an beiden Elektroden eine Gasentwicklung stattfindet!) findet ihre weitere Anwendung beim

<sup>1)</sup> Merkwürdigerweise wurden auf dieses Princip gegründete Apparate, abgesehen von einem alten, zur Gewinnung des Wasserstoffs und Sauerstoffs dienenden Apparat (siehe G. Wiedemann: „Die Lehre vom Galvanismus“ 1868. S. 289) für analytische Zwecke nicht vorgeschlagen.

**Willgerödt: Zur Kenntn. thiophenhaltig. Benzols. 479**

Gebrauch des „Schenkelapparates“ mit eingeschalteter Membran:

Es kann namentlich das bei der etwa auftretenden Erscheinung der „elektrischen Endosmose“ stattfindende Uebersteigen der Flüssigkeit in einem Schenkel des Apparates durch das Entgegensetzen eines stärkeren Druckes auf die Oberfläche der Flüssigkeit im betreffenden Schenkel mehr oder weniger vermieden werden. Dass diese Druckvergrößerung durch Tieferlegung der entsprechenden Gasableitungsröhre stattfinden soll, ergibt sich aus dem Gesagten.

Soviel über die Handhabung des Apparates; bezüglich seiner Anwendungen möge noch erwähnt werden, dass man ihn als Knallgasvoltmeter und ferner zur Messung der Flüssigkeitswiderstände nach der Methode von F. Kohlrausch ohne weiteres anwenden kann, welche letztere Anwendung sich besonders empfiehlt, um Flüssigkeitsschichten von verschiedener Dicke zu untersuchen.

München, 13. März 1886. Elektroch. Laboratorium an der k. b. techn. Hochschule.

---

## Zur Kenntniss thiophenhaltigen Benzols;

von

**O. Willgerödt.**

Leitet man Chlor in gewöhnliches käufliches, ausgefrorenes, oder auch bei 80°—85° siedendes Benzol, ohne dass man einen Halogenüberträger hinzufügt, so tritt sofort eine bald wieder verschwindende Trübung der Flüssigkeit ein, und schon nach kurzer Zeit beginnt ein starkes Abrauchen von Salzsäure, das auf eine substituierende Wirkung des Halogens hinweist. — Wie ich in einem auf der Naturforscherversammlung zu Strassburg<sup>1)</sup> gehaltenen Vortrage

<sup>1)</sup> Tageblatt d. 58. Vers. d. Naturforscher u. Aerzte in Strassburg S. 180.

andeutete, schrieb ich die Veranlassung dieser Erscheinung anfangs dem Sauerstoff der Luft zu; ich vermuthete, dass dieses Element halogenübertragende Eigenschaften besitzen könne. Durch zwei Versuche wurde indessen die Grundlosigkeit dieser Ansicht festgestellt: 1. Reiner Sauerstoff, mit Chlor gemischt, in Benzol geleitet, übt keine übertragende Wirkung aus, denn es erfolgt nur anfangs, aber nicht während des ganzen Versuches ein Abrauchen von Salzsäuregas. 2. Vertreibt man aus dem zum Versuche aufgestellten Apparate die Luft mit Hilfe von Kohlensäure und führt darauf das Chlor im Verein mit derselben in das Benzol ein, so tritt die Bildung der Salzsäure mit derselben Dauer und Intensität auf.

Aus diesen Versuchen erhellt, dass sich in dem gewöhnlichen Benzol eine geringe Menge einer Substanz befinden muss, die von Chlor weit leichter und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Halogenüberträger in der Weise angegriffen wird, dass der Wasserstoff derselben durch Chlor ersetzt wird. Diese Substanz ist uns bereits durch die classischen Untersuchungen von V. Meyer<sup>1)</sup> bekannt geworden: es ist das Thiophen. — Der Beweis für diese Behauptung, dass das anfängliche Rauchen des Benzols, wenn man in dasselbe Chlor einleitet, von jenem geschwefelten Kohlenwasserstoff herrührt, wurde in folgender Weise geführt: Das mir zu den Versuchen zur Disposition stehende Benzol wurde mit Hilfe der Baeyer'schen Indopheninreaktion auf Thiophen geprüft. Schon 1 Cem. ergab, mit Eisessig, Isatin und conc. Schwefelsäure versetzt, eine dunkelblaue Farbenerscheinung: Das Benzol war somit mit Thiophen verunreinigt. Nach dieser Kenntnissnahme wurde ein grosser Theil des Benzols 1. nach der V. Meyer'schen Methode mit conc. Schwefelsäure, 2. nach meiner Methode mit Hilfe von Chlor von Thiophen befreit. Die auf beide Weisen gereinigten Benzolproben zeigten die Indopheninreaktion nicht mehr und als nun in dieselben eine längere Zeit Chlor eingeleitet wurde, so dass sie von demselben stark gelbgrün gefärbt erschienen, stellte sich kein Rauchen mehr ein.

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 1883, S. 1468 u. 1472.

Im Anschluss an diese Wahrnehmung unterlasse ich es nicht, auf einige Vorlesungsversuche betreffs der Entfernung des Thiophens und seiner Homologen aus dem Benzol aufmerksam zu machen:

1. Vorlesungsversuch. Man weist mit Hilfe der Baeyer'schen Reaktion das Thiophen im Benzol nach, darauf beschickt man einen mit einer Abflussröhre versehenen Destillirkolben mit ca. 50 Grm. Benzol und leitet in dasselbe 10 Minuten bis  $\frac{1}{4}$  Stunde lang Chlor ein. Bald entweicht Salzsäuregas, und das Rauchen wird sehr stark, sobald man die gechlorte Probe im Wasserbade destillirt. Die von  $50^{\circ}$  bis  $85^{\circ}$  übergehende chlorhaltige Flüssigkeit, schüttelt man zur Entfernung des Halogens mit Natronlauge und giesst darauf darauf 1—2 Ccm. des obenaufschwimmenden, gewöhnlich getriebten Benzols in ein Reagensrohr und vollführt damit die Indopheninreaktion: es tritt nicht die geringste Bläuung mehr ein.

2. Vorlesungsversuch. Noch rascher gelangt man zum Ziele, wenn man in einem Kölbchen gegen 10 Ccm. Benzol nach und nach mit soviel frisch bereitetem Chlorwasser versetzt und tüchtig durchschüttelt, bis das Benzol intensiv gelbgrün erscheint. Diese Operation dauert kaum 5 Minuten; Salzsäureentwicklung wird in diesem Falle durch die Anwesenheit des Wassers verhindert. Um zu zeigen, dass das Thiophen als solches nicht mehr vorhanden sein kann, braucht man gar nicht zu destilliren; man giesst das gefärbte Benzol ab, nimmt das Chlor mit Lauge hinweg und führt schliesslich auch hier mit einigen Ccm. desselben die Baeyer'sche Reaktion aus: die Blaufärbung stellt sich für gewöhnlich nicht mehr ein.

3. Vorlesungsversuch. Bequem und schnell lässt sich das Benzol durch einen Zusatz von Brom vom Thiophen befreien. Man versetze zu diesem Zwecke in einem Destillirkölbchen gegen 50 Ccm. Benzol so lange mit Brom, bis die Flüssigkeit stark gelb gefärbt ist, erwärme dieselbe alsdann kurze Zeit bis zum Kochen; schliesslich wird das noch gelb gebliebene Benzol abdestillirt und bei den gehörigen Graden aufgefangen. Nach der Entfernung des Broms mit

## 482 Willgerodt: Zur Kenntn. thiophenhaltig. Benzols.

Laugen ist kein Thiophen mehr nachzuweisen. Während des Erwärmens findet eine starke Bromwassersäureentwicklung statt.

4. Vorlesungsversuch. Man vereinige ungefähr 5 Ccm. nach irgend einer Methode von Thiophen befreites Benzol mit Chlorgas oder Brom, es tritt, wie bereits erwähnt, kein Halogenwasserstoff auf. Nachdem dies gezeigt worden ist, tauche man einen Glasstab in Thiophen und bringe die anhängende Spur desselben in das Benzol, sofort beginnt ein Abrauchen von Halogenwasserstoffsäure. Der Versuch gelingt ausgezeichnet, wenn man Benzol mit Brom versetzt und vor und nach dem Thiophenzusatz bis zum Kochen erwärmt.

Die Eliminirung des Thiophens mit Jod und Quecksilberoxyd ist mir nicht gelungen. Werden in 50 Ccm. Benzol 3 Grm. Jod und 3 Grm. HgO eingetragen und darauf am Rückflusskühler so lange zum Kochen erhitzt, bis das Jod vollständig verschwunden ist, so tritt die Baeyer'sche Indopheninreaktion mit einer davon genommenen Probe noch ausgezeichnet ein. Das Thiophen scheint somit durch eine starke Verdünnung mit Benzol vor der Jodirung geschützt zu werden.

Nach diesen Versuchen im Kleinen, das Thiophen aus dem Benzol zu entfernen, habe ich es versucht, die Reaktion im Grossen zu verwenden. — In der Fabrik des Herrn Dr. Richter in Freiburg wurden mir 4 Kil. ziemlich reines, aber thiophenhaltiges Benzol zur Verfügung gestellt. In die Retorte, die das Benzol fasste, die vor Licht geschützt und durch Eis gekühlt wurde, leiteten wir 4 Stunden Chlor ein. Durch die Abkühlung wurde der Process verzögert, und die Salzsäureentwicklung, sowie die Erwärmung der Masse stellte sich langsam ein. Als nach der angegebenen Zeit abdestillirt wurde, erhielten wir ein Destillat, das zum grössten Theil von 50—85° überging. Eine davon entchlorte Probe erwies sich als vollkommen thiophenfrei. — Die nun folgenden Destillate wurden zwischen bestimmten Graden aufzufangen; zwischen:

		Farbe
85°— 95°	42 Grm.	hell
95°—110°	58 "	hell
110°—120°	7 "	etwas dunkel
120°— 130°	18 "	dunkel
130°—190°	30 "	dunkel
190°—210°	150 "	hellbraun.

Die einzelnen Destillate sind noch nicht genauer untersucht worden; aus der bei 190—210° übergegangene Flüssig-



keit schieden sich beim Stehen Krystalle von Benzolhexachlorid aus.

Ob sich gechlorte Thiophene im reinen Zustande aus dem Rohbenzol werden darstellen lassen ist fraglich; jedenfalls ist bei diesen Versuchen die Addition des Chlors zum Benzol soviel als möglich auszuschliessen. Das Auftreten von Additionsprodukten wird sich durch eine vollkommeneren Lichtabspernung, sowie durch Kürzung der Chlorirungszeit auf ein Minimum einschränken lassen.

Freiburg i. B., 12. April 1886.

## Zur Frage über die Hainstädter Thone;

von

C. W. Blomstrand.

Im dritten Hefte dieses Journals (S. 132) findet sich ein Aufsatz von Dr. J. R. Strohecker über „Ceritoxyle, Yttererde, Beryllerde und Chlorammonium in diluvialen Thonen“ welcher der Art ist, dass ich mich veranlasst finde, ein ernstliches Wort dagegen einzulegen.

Mit vollem Recht sagt der Verfasser selbst, dass er bei der Analyse der Hainstädter Thone „zu den merkwürdigsten Resultaten gelangt ist.“ Die Existenz eines solchen Thones anzunehmen, ist gewiss keinem Chemiker eingefallen, welcher mit dem Auftreten der seltenen Erdmetalle einigermaßen bekannt ist. Die Analyse an sich ist jedoch unbedingt viel merkwürdiger, als die analytischen Resultate.

Es heisst S. 133: „die Ceritoxyle und die Yttererde verrathen als ihren Ursprung Orthit, welcher bekanntlich bei Weinheim im Odenwalde im Syenit vorkommt.“ Ich weiss aus eigener Erfahrung, wie sparsam der Orthit im Weinheimer Syenit auftritt. Wie ganz anders muss es bei denjenigen Antheilen des Gebirges gewesen sein, deren Verwitterungsprodukte die jetzigen Hainstädter Thonschichten ausmachen? Man könnte fast glauben, die Bergart sei damals Orthit und die Syenitbestandtheile sporadisch eingesprengt gewesen. Wir vergleichen die Zusammensetzung des Weinheimer Orthites nach Stiff und diejenige der Hainstädter Thone nach den Angaben von Strohecker, mit der einzigen Abweichung, dass ich zwei Decimalen weggelassen und statt „Cerhydroxyd  $\text{Ce}_2(\text{OH})_6$ “ Ceroxyd und Wasser angeführt habe, ohne Rücksicht darauf, dass die Menge der seltenen Erden dadurch um etwa 2% vermindert

## 484 Blomstrand: Zur Frage üb. d. Hainstädter Thone.

erscheint, sowie dass andererseits in der That der Wassergehalt zu 8,6% angegeben wird:

	Orthit	Thon Nr. I	Thon Nr. II
Kieselsäure . . . . .	32,79	47,54	58,39
Thonerde . . . . .	14,87	24,59	11,76
Eisenoxyd . . . . .	16,84	0,92	0,68
Cerocyde . . . . .	22,81	11,78	11,15
Yttererde . . . . .	2,42	—	1,69
Beryllerde . . . . .	—	6,44	5,88
Kalk . . . . .	9,68	0,54	0,67
Magnesia . . . . .	1,20	1,59	1,86
Alkalien . . . . .	0,75	3,54	1,15
Wasser . . . . .	2,67	2,50	1,75

Ausserdem sind in den Thonen Kohlensäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Salmiak in geringen Mengen und in Nr. II Braunkohle (Glühverlust) 4,11% enthalten.

Die analysirten Thone enthalten also beide ganz dieselbe Menge, 18,22% (nach Glühen in der Luft 18,8 und 19,4%) von seltenen Erden, also mehr als z. B. der von Berlin analysirte Orthit von Stockholm mit 13,30, oder die von Strecker und Forbes analysirten von Arendal mit 12,76 und 11,49%. Ein grosses Haus, das zu nahezu  $\frac{1}{6}$  von diesem kostbaren Materiale gebaut ist, ist allerdings merkwürdig. Was übrigens beim Vergleiche mit dem Orthite besonders auffällt, ist theils das fast völlige Verschwinden des Eisenoxydes, theils der bedeutende Gehalt an der im Weinheimer Orthite ganz fehlenden Beryllerde. Aber genug von den mineralogischen Räthseln; einige Worte wegen der freilich noch schwieriger zu lösenden analytischen Räthsel bleiben uns noch übrig.

Es ist geradezu unmöglich, aus den ausführlichen Auseinandersetzungen des Verfassers zu ersehen, wie er bei seinen Analysen verfuhr. Er hat zur Aufschliessung der Cerithone Alkalien, Salzsäure und Flusssäure versucht, aber welche Methode er zu den eigentlich entscheidenden Analysen angewandt hat, lässt sich aus den verschiedenen Angaben nicht ausfindig machen. Ueberhaupt scheint er nach jener Methode einen Theil der ganzen Menge eines Bestandtheiles, nach dieser einen anderen Theil bestimmt zu haben. So heisst es z. B. bezüglich der Salzsäurelösung, dass die Fällung daraus mit Oxalsäure „sich als unbrauchbar erwies,“ dass „die Fällung derselben Flüssigkeit mit Aetzkali in der Kälte besseren Erfolg hatte,“ und dass er „auf diese Weise bereits 10,202%  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  nachgewiesen hatte“ und endlich, dass „ein anderes Beispiel der gleichen Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert wurde“ u. s. w., so dass durch Alkali „0,3806% Lanthanoxyd fielen, indem ein wesentlicher Theil des Oxydes

in Lösung blieb.“ Wenn nun später die Aufschliesung mit Flusssäure zur Sprache kommt, so tritt diese quantitativ ganz werthlose Zahl (0,8806) wiederum auf. Die Zusammensetzung der aus den Fluoriden erhaltenen Sulfate wird darnach zu  $\text{Ce}_2\text{S}_2\text{O}_6$  und  $\text{SO}_4\text{La}$  festgestellt, und durch eine algebraische Rechnung daraus 5,1866%  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , 0,4090%  $\text{LaO}$  abgeleitet. Wie aber die Endresultate 10,9228  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  und 0,8576  $\text{LaO}$  erhalten wurden, lässt sich hieraus nicht ersehen. Wie die vor Allem wichtigen Bestimmungen der Thonerde und Kieselsäure ausgeführt wurden, wird leider mit keinem Worte angedeutet. Das in Bezug auf die Ceroxyde Angeführte, scheint die gewöhnlichen Methoden von vornherein auszuschliessen.

„Dass“, wie es heisst, „die beiden angewandten Methoden für die Bestimmung der Ceritoxide (dem Verfasser) meist nicht genügten“, kann allerdings seinen natürlichen Grund haben. Dass ein Chemiker die Cerit- und Beryllerden, weil er sich früher mit anderen Gegenständen beschäftigt hat, nicht im Voraus aus eigener Erfahrung kennt, lässt sich sehr wohl entschuldigen. Aber um so weniger ist er berechtigt, den ihm im Voraus unbekanntem Körpern ganz andere Eigenschaften beizulegen, als diejenigen, wodurch sie von Alters her charakterisirt waren. Wie ist es wohl einem Chemiker in unseren Tagen möglich, Oxide für Ceritoxide anzugeben, welche sowohl in den Aetzalkalien wie im kaustischen Ammoniak (oder, um mit dem Verfasser zu reden, in der Ammoniakgruppe) löslich sind und durch Oxalsäure nicht oder höchst unvollständig gefällt werden, oder besonders für Cerhydroxyd  $\text{Ce}_2(\text{OH})_6$  ein Oxydhydrat, welches gerade sowie Eisenhydroxyd  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  aussieht“, und dessen „Ferrocyanniederschlag gar nicht oder kaum unterscheidbar ist“ (S. 137), oder für Ceroxydul  $\text{CeO}$  ein Oxyd, welches mit Kali „prächtig blau oder grün“ wird und in Kali „durchaus sich auflöst“, oder endlich für Beryllerde ein Oxyd, bezüglich dessen „die Erfahrung gemacht wurde“, dass sie sich mehr als zur Hälfte (also mehr als zu 8% des ganzen Thones) in kaustischem Ammoniak löste.

So viel ich sehen kann, muss als Endresultat hieraus hervorgehen, dass die fragliche Untersuchung von Dr. Strohecker ebenso gut der Behauptung zur Stütze dienen konnte, dass die Hainstädter Thone weder Cerit- noch Beryllerde enthalten, wie zu dem angestrebten Beweise, dass diese Erden bis zu 16% des ganzen Thones ausmachen. Ohne erneute Untersuchungen wissen wir bezüglich der Zusammensetzung dieser Thone überhaupt gar nicht mehr, als dass sie Thone sind und wahrscheinlich unter den sonst gewöhnlichen Be-

standtheilen eine nicht unerhebliche Menge von Eisen und Mangan enthalten. Natürlich lässt sich die völlige Abwesenheit von seltenen Erdmetallen nicht im Voraus behaupten. So viel steht nur in jedem Falle fest, dass diese in bei weiten geringerer Menge vorhanden sind, als von dem Verfasser in Folge seiner sogenannten Analyse angenommen wird.

Es war zunächst meine Absicht, mich auf die Uebersendung des oben Mitgetheilten. (welches unmittelbar nach dem Lesen des Aufsatzes, Anfang März, geschrieben war) zu beschränken. Ich fand es jedoch angemessener, die fraglichen Thone aus eigener Erfahrung kennen zu lernen und die sonderbaren Ergebnisse ihrer Analyse auch experimentell zu prüfen. Durch gefällige Vermittelung des Herrn Dr. Th. Petersen in Frankfurt a/M., wofür ich hiermit meinen verbindlichsten Dank ausspreche, habe ich auch Proben des Hainstädter Thones (durch die „Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, vormals Rössler, Frankfurt a/M.“) erhalten und die unten angegebene Zusammensetzung gefunden. Die analysirten Thone waren mit I und II bezeichnet. Die letzte Analyse (einer Probe von Nr. II) ist von Herrn H. Thadè ausgeführt und gleich wie die erste (von Nr. I) das Mittel aus zwei Versuchen.

Kieselsäure . . . . .	66,20	71,81	72,41
Thonerde . . . . .	24,56	18,89	19,20
Eisenoxyd . . . . .	3,94	3,47	3,17
Manganoxydul . . . . .	Spur	—	Spur
Kalk . . . . .	0,66	—	0,85
Magnesia . . . . .	0,92	—	1,01
Kali . . . . .	2,76	—	2,27
Natron . . . . .	0,39	—	1,06
	<hr/>		<hr/>
	99,78		99,99

Der lufttrockene Thon Nr. I verlor bei  $100^{\circ} \frac{21}{9} \frac{0}{10}$  bis  $3\%$ , beim Glühen (als Gesamtverlust)  $9,41\%$ . Bei Nr. II war das Verhalten ungefähr dasselbe.

Zur Anwendung neuer Methoden war kein Anlass gegeben. Zur Aufschliessung wurde theils kohlenensaures Natronkali, theils HF1 angewandt. Das Eisen wurde aus ammoniakalischer Lösung mit H<sub>2</sub>S gefällt. Die Gegenwart geringer Mengen von anderen Säuren neben der Kieselsäure ist nicht ausgeschlossen. Es wurde danach nicht gesucht.

Es lässt sich kaum verkennen, dass die analysirten Thone den von Dr. Strohecker untersuchten insofern entsprechen, dass die mit I bezeichneten in beiden Fällen weniger Kieselsäure und mehr Thonerde enthalten als die mit II markirten. Die Abweichungen machen sich demnach auch in ziemlich ähnlicher Weise geltend.

Beim Aufschliessen mit  $\text{HF}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhielt der Verf. einen Rückstand von Fluoriden, die ihm geglüht ohne weiteres reine Ceroxyde (6,17% der wasserfreien Substanz und „gerade die Hälfte“ der ganzen Menge) ergaben (S. 136). Der Rückstand, den ich ebenfalls erhielt, bestand aus Kieselsäure (zu 93,4%) neben hauptsächlich Thonerde (also Quarz und etwas Thonerdesilicat, gröber gepulvert). Es ist dies ein Unterschied ausser so vielen anderen, der sich in keiner Weise erklären lässt.

Schon in der oben erwähnten Abhandlung und noch mehr in einer später (S. 260) folgenden „über die Ceritoxide in praktischer Anwendung“ giebt der Verf. deutlich zu erkennen, dass die wechselnden Farben der aus dem Thone gebrannten Ziegel zu der „Ueberzeugung von den Cerfarben“ führten. In sofern sind allerdings die Farbenbeobachtungen leicht verständlich, und andererseits kann über Vermuthungen nicht gestritten werden. Dagegen habe ich mich vergebens bemüht, die wechselnden Farben, welche der Verf. bei seiner Analyse erhielt, in irgend einer Weise zu erklären oder gar nachzumachen, höchstens mit Ausnahme der braunen Farbe beim Kochen des Thones mit in Wasser gelöstem Alkali, welche doch in sofern besonders bemerkenswerth ist, weil augenscheinlich der Verf. eben darin die erste Veranlassung fand, seine Ueberzeugung von den Cerfarben in die chemische Entdeckung von den Ceroxyden übergehen zu lassen. Beim Wiederholen des Versuches (S. 135) erhielt ich auch eine hübsch braune Lösung. Thonerde und Kieselsäure waren natürlich in Lösung gegangen. Das Färbende war aber organischer Natur und liess sich leicht zerstören. Nur mit „dem nicht entwässerten Thone“ (S. 136) konnte der Versuch (qualitativ) gelingen. Der stark geglühte gab farblose Lösung. Die Eigenschaft der Strohecker'schen Beryll- und Ceritoxide, sich theilweise auch in Ammoniak zu lösen und erst beim Abdampfen das gelöste abzuschneiden, ist nach alter Erfahrung eine Eigenschaft, wodurch sich ebenfalls die Thonerde und die Kieselsäure auszeichnen, und welche bei der gewöhnlichen Mineralanalyse immer wohl zu beachten ist, wenn auch bezüglich der letzteren nur in dem besonderen Falle, dass sie nicht vollständig, wie in dem hier fraglichen Falle gar nicht, in die Säuren unlösliche Form überführt worden ist. Beim Fortsetzen des Versuches ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{N}$  u. s. w.) erhielt ich aus der braunrothen ammoniakalischen Lösung (des „Cersalmiaks“) einen im Wasser unlöslichen Glührückstand, der in zwei Versuchen zu 64,3% und 70,9% aus Kieselsäure bestand. (Die analytischen Ziffern erklären sich hierdurch ziemlich befriedigend).

Aber länger konnte ich nicht dem Verf. bei seinen Farbenbeobachtungen folgen. Die „prächtig blauo bis grüne Masse“ beim Schmelzen „des rothen Ceritthones Nr. I“ mit Aetzkali hatte ich geglaubt durch einen Gehalt an Mangan erklären zu können. Aber die im Sibertiegel feurig flüssige Masse war hier (wie auch z. B. bei Anwendung von Pulver gewöhnlicher Ziegelsteine) sehr dunkelbraun und die violettbraune Wasserlösung gab mit Alkohol eine grauliche Fällung, worin neben Kieselsäure und Thonerde fast nur Eisenoxyd, wohl zunächst in Form von Eisensäure dieselbe begleitend, sich nachweisen liess. Die grünliche Farbe beim Schmelzen des Thones mit Alkalicarbonat tritt auch sehr schwach hervor. Der Mangangehalt reicht nicht hin, um diese besondere Farbenfrage zu erörtern. Man könnte Anlass genug haben zu glauben, dass, wie die Ceroxyde selbst, so auch ihre Farbenreaktionen, himmelblau mit Alkali (l. c. und ausserdem besonders S. 264) und bisweilen auch mit Schwefelsäure (S. 139), rubinroth mit Salzsäure (S. 135) u. s. w., nur einer lebhaft erregten Einbildung ihren Ursprung verdanke. Jedenfalls muss ich zugeben, dass meine Erklärungsversuche völlig erfolglos geblieben sind.

Die ganze in Rede stehende Untersuchung ist mir noch immer, wie sie es von Anfang an war, ein unlösliches Räthsel. Wir dürfen hoffen, dass ähnliche künftighin ausbleiben werden. Von fixen Ideen, für welche die Erfahrung Anderer gar nichts bedeutet, zieht die Wissenschaft keinen Nutzen.

Ich möchte zuletzt bemerken, dass allerdings nichts leichter gewesen wäre, als die ganze Frage in einigen kurzen Zeilen abzufertigen. Ich konnte aber nicht auch meines theils bei losen Vermuthungen stehen bleiben, und andererseits ist es gewiss nie schwieriger, thatsächliche Beweise zu finden, als wenn man zuletzt gar nicht weiss, was in den zu widerlegenden Angaben auf wirklichen Thatsachen beruht und was nicht, und ebenso wenig, wie eigentlich die Versuche ausgeführt worden sind<sup>1)</sup> deren Ergebnisse geprüft werden sollen.<sup>2)</sup>

Lund, April 1886.

<sup>1)</sup> Ausser dem früher diesbezüglich Angeführten mag hier auch auf die Analyse des Thones Nr. 11 (S. 139) verwiesen werden, welche der Verf. selbst noch „merkwürdiger als die des Thones Nr. I“ findet, ich muss bemerken, dass sie mir so unbegreiflich erschienen ist, dass ich keine Versuche gemacht habe, sie zu kontrolliren. Das Merkwürdigste dabei ist doch, dass hier die Ceritoxydreaktionen einem gewöhnlichen analytischen Handbuche entnommen sind.

<sup>2)</sup> Die Red. d. Journ. bedauert, dass sie den Ansätzen des Hrn. Strohecker mehr Vertrauen entgegen gebracht hat, als dieselben es -- wie durch obige Untersuchung erwiesen ist -- verdient haben. F. v. M.

## Zur Constitution der Platinbasen;

von

S. M. Jørgensen.

Dass diejenigen Metallammoniaksalze, welche gleiche Aequivalente Metall und Ammoniak enthalten, als Ammoniumsalze aufgefasst werden können, in welchen ein Viertel des Wasserstoffs durch Metall substituirt ist, finden wir zuerst etwa 1840 von Graham<sup>1)</sup> bestimmt ausgesprochen: Wie Chlorwasserstoff sich mit Ammoniak zu Ohlorammonium vereinigt, so nimmt wasserfreies Kupferchlorid,  $\text{CuCl}_2$ , mit grösster Begierde 2 Mol. Ammoniak auf; die entstehende Verbindung lässt sich hiernach als Salmiak betrachten, worin ein Viertel des Wasserstoffs durch Kupfer ersetzt ist, somit als das Chlorid eines Radicals, welches Ouprammonium genannt werden kann. Wie aber hiernach diejenigen Metallammoniaksalze aufzufassen sind, welche mehr als 1 Mol. Ammoniak auf je ein Aequivalent Metall enthalten, darüber spricht sich Graham nicht aus, und man war bezüglich der Constitution solcher Verbindungen sehr in Verlegenheit<sup>2)</sup>. Erst 1851 entwarf dann A. W. Hofmann<sup>3)</sup>, obwohl mit grosser Vorsicht, den Gedanken, dass auch derartige Verbindungen als Ammoniumsalze aufgefasst werden konnten, wenn man nämlich annahm, dass das Radical Ammonium auch den Wasserstoff im Ammonium vertreten konnte. Diese Idee hat sich eines weit lebhafteren Beifalles erfreut, als ihr Urheber selbst sich wahrscheinlich je gedacht hat, und ist der Ausgangspunkt einer Menge luftiger Phantasien geworden, besonders über die Constitution der Platin- und Kobaltammoniakverbindungen. Es muss jedoch bemerkt werden, dass wie jener Gedanke nie durch Versuche gestützt worden ist, so fast keiner von den Verfassern, welche sich eingehender mit solchen Verbindungen experimentell be-

<sup>1)</sup> In seinen Elements of chemistry.

<sup>2)</sup> S. z. B. Graham's Lehrb., übersetzt von Otto, 2, 741 (1840) und a. m. O. in Berzelius' Jahresh.

<sup>3)</sup> Philos. Trans. 1851, 2, 357.

schäftigt haben, darauf hat eingehen wollen, dieselben als solche mit Ammonium substituirte Ammoniumsalze aufzufassen. Blomstrand<sup>1)</sup> hat sogar entschieden gegen diese Auffassung protestirt, als mit dem elektrochemischen Character des Stickstoffatoms ganz unvereinbar. Experimentell ist jener Gedanke aber nie widerlegt worden. Dies ist es, was ich durch die nachfolgenden Untersuchungen bezweckt habe.

Es leuchtet ein, dass die Möglichkeit jener Auffassung dadurch bedingt wird, dass sich überhaupt in dem Ammoniakmolekül mit dem Stickstoffatom verbundene Wasserstoffatome finden, welche substituirt werden können. Wäre es somit möglich, Verbindungen, welche in allen wesentlichen Beziehungen jenen Metallammoniaksalzen entsprechen, und deren Constitution daher mit denselben analog sein müsse, mittelst zusammengesetzter Ammoniake darzustellen, in denen alle 3 Wasserstoffatome schon zuvor substituirt sind, so ist es auch nicht berechtigt, den Metallammoniaksalzen selbst eine Constitution wie die erwähnte beizulegen.

Anknüpfend an Auseinandersetzungen von Blomstrand<sup>2)</sup> über Andersons Platinpyridinsalze, welche jedoch nur Verbindungen mit 1 Mol. Pyridin auf 1 Aeq. Metall betreffen, und an meine frühere Arbeit über die Dichlorotetrapyridinrhodiumsalze<sup>3)</sup> habe ich als tertiäres Amin Pyridin gewählt. Dasselbe eignet sich eben deshalb besonders zu dem angeführten Zwecke, weil es statt der 3 Wasserstoffatome des Ammoniake einen festgeschlossenen Atomcomplex enthält, und hat darin einen grossen Vorzug vor anderen tertiären Aminen. Sonst würde man schon aus den Beobachtungen von Cahours und Gal<sup>4)</sup>, dass es eine dem ersten Chlorid von Reiset entsprechende Triäthylphosphinverbindung giebt, den Schluss ziehen können, das erstere könne nicht  $\text{Pt} \begin{matrix} \text{NH}_2(\text{NH}_2)\text{Cl} \\ \text{NH}_2(\text{NH}_2)\text{Cl} \end{matrix}$  sein.

Dagegen konnte jedoch eingewendet werden, dass wie Reiset's erstes Chlorid Ammonium statt Wasserstoff, so auch die

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 4, 46.

<sup>2)</sup> Chemie der Jetztzeit S. 409 f.

<sup>3)</sup> Die. Journ. [2] 27, 478.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 70, 1381.



Triäthylphosphinverbindung Tetraäthylphosphonium statt Aethyl enthalten könnte.

Giebt es aber Pyridinverbindungen, die z. B.  $2\text{NH}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ ;  $4\text{NH}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ;  $4\text{NH}_3$ ,  $\text{PtCl}_2$  entsprechen, und die in allen wesentlichen Beziehungen diesen Ammoniakverbindungen analog sind, so ist jene Theorie unbaltbar.

Im Folgenden werde ich nun zeigen, dass solche Pyridinverbindungen ohne Schwierigkeit darstellbar sind. Diejenige, welche dem genannten Silbernitratammoniak entspricht, bildet schöne farblose, leicht schmelzbare Nadeln. Wie aber Silbernitrat auch ein Salz mit 3 Mol. Ammoniak erzeugt, so vereinigt es sich auch mit 3 Mol. Pyridin. Die Verbindung, welche dem Cupriddiammin-sulfat entspricht, ist dunkelblau wie dieses, und wie letzteres in conc. Ammoniak, so ist die Pyridinverbindung in Pyridin unlöslich. Das analoge unterschwefelsaure Salz ist prachtvoll krystallinisch und schwerlöslich, ganz wie das entsprechende Ammoniak-salz. Auch das von Millon und Commaille zuerst dargestellte, später von J. Thomsen genauer untersuchte Cupriddiamminchlorid mit Platinchlorür (gewissermassen das Magnus-Salz des Cupriddiammins) hat sein vollständiges Analogon in der Pyridinreihe. Das dem ersten Chlorid von Reiset entsprechende Pyridinsalz zeigt sich ebenfalls in allen Richtungen mit ersterem analog: es ist farblos, krystallisirt schön und bildet mit Platinchlorür ein unlösliches Doppelsalz, dem Salze von Magnus entsprechend. Wird das Salz  $\text{PtPyr}_4\text{Cl}_2$  erhitzt, so verliert es ganz analog mit dem Platodiamminchlorid 2 Mol. Pyridin und liefert eine Verbindung  $\text{PtPyr}_2\text{Cl}_2$ , vollständig dem Platosamminchlorid (Reiset's zweitem Chlorid) entsprechend. Isomer mit dem letztgenannten Pyridinsalz ist eine andere Verbindung, die dem gelben Chlorid von Peyrone entspricht und in Analogie mit letzterem direct aus Pyridin und Platinchlorür gebildet wird. Ueber die Analogie der hier genannten Pyridinsalze mit den entsprechenden Ammoniakverbindungen kann daher kein Zweifel obwalten. Ihre Constitution muss dann auch eine analoge sein. Da nun aber die Pyridinverbindungen unmöglich als Pyridinsalze, deren Wasserstoff theilweise durch  $\text{N}_2\text{O}_3\text{H}_2$

ersetzt ist, betrachtet werden können, so hat man auch keine Berechtigung mehr, die Metallammoniaksalze als Ammoniumsalze aufzufassen, deren Wasserstoff theilweise durch Ammonium ersetzt ist.

Hierdurch wird auch die von Odling<sup>1)</sup> ausgesprochene Vermuthung hinfällig, dass die leichter zersetzbaren Metallammoniaksalze anders als die beständigeren zusammengesetzt seien, dass z. B. Kupferchloridammoniak  $2\text{NH}_3, \text{CuCl}_2$ , während Platinchlorürammoniak<sup>2)</sup>  $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}, 2\text{HCl}$  sei. Aber auch die etwa gleichzeitig von Odling<sup>3)</sup> aufgestellten Constitutionsformeln für die ammoniakreicheren Platinbasen werden unhaltbar. Allerdings hat Odling seine Anschauung nicht klar<sup>4)</sup> dargelegt; doch nimmt er jedenfalls, um die Platinsalze zu erklären, welche 2 Mol. Ammoniak auf 1 Aequivalent Platin enthalten, das einwerthige Radical  $(\text{H}_2\text{N})\text{H}_3\text{N}$  an und giebt z. B. Reiset's zweitem Chlorid die Constitutionsformel  $\text{Pt}(\text{H}_2\text{N})_{12}, 2\text{HCl}$ . Ich vermute, dass Odling diese

Formel als  $\text{Pt} \begin{matrix} \text{NH}_3 \\ \text{v} \\ \text{NH}_3 \end{matrix} \cdot \begin{matrix} \text{NH}_3 \\ \text{III} \\ \text{NH}_3 \end{matrix}$ , 2 HCl verstanden haben will.

Aber in diesem Falle enthält sie ja gar nichts Neues; sie unterscheidet sich nur dadurch von Blomstrand's schon früher gegebener, dass Odling die Verbindung als ein salzsaures Ammoniak, während Blomstrand sie als ein Chlorammonium auffasst. Auch hier entscheidet die Existenz der analogen Pyridinverbindung die Frage im Sinne Blomstrand's. Gleichfalls werden durch die Existenz der Pyridinsilbernitrate die kühnen Constitutionsformeln hinfällig, welche Reychler<sup>5)</sup> geglaubt hat, den Verbindungen der Silbersalze mit Ammoniak beilegen zu dürfen.

Von den bisher vorgebrachten Anschauungen über die Constitution der Metallammoniaksalze bleiben somit nur zwei zurück, die, nach welchen sie molekulare Verbindungen sind, und diejenige, welche Blomstrand in der „Chemie

<sup>1)</sup> Chem. News 1870, 269.

<sup>2)</sup> Dass es deren zwei giebt, übersieht Odling.

<sup>3)</sup> Chem. News 1870, 289.

<sup>4)</sup> Vergl. auch Blomstrand, Ber. Berl. chem. Ges. 4, 45.

<sup>5)</sup> Les dérivés ammoniacaux des sels d'argent, 1865.

der Jetztzeit“ und später entwickelt hat. Von der ersteren glaube ich, dass man, vorläufig wenigstens, absehen kann, und zwar aus drei Gründen. Erstens lässt sich der Begriff molekulare Verbindung nicht definiren und entbehrt daher der Berechtigung in der Wissenschaft; dann ist diese Auffassung ganz ausser Stande, die zahlreichen Isomerien unter diesen Verbindungen zu erklären; schliesslich ist sie in Streit mit dem ganzen Verhalten der Metallammoniaksalze, welches sie durchgehends als Salze von Ammoniumbasen charakterisirt.

Blomstrand allein hat diesen Verbindungen eine Constitution beigelegt, welche mit ihrem ganzen Verhalten übereinstimmt; und seine Auffassung hat eine glänzende Probe ihrer Tragfähigkeit bestanden, indem Cleve, welcher fast gleichzeitig das Gebiet der Platinbasen so erheblich erweiterte, alle die neuen, von ihm vorgebrachten und genauer untersuchten Thatsachen in Uebereinstimmung mit dieser Auffassung erklären konnte.

Vor Allem zeigt sich die Theorie von Blomstrand allen früheren darin überlegen, dass sie im Stande ist, eine Frage zu erklären, auf deren Beantwortung die übrigen völlig Verzicht haben leisten müssen, diejenige nämlich, warum die beständigen Metallammoniaksalze, obgleich sie nur ein Viertel des Wasserstoffs des Ammoniums mit Metall (oder metallähnlichem Radical) substituirt enthalten, dennoch vollständig den Charakter von quaternären Ammoniumsalzen haben. Nicht nur können die entsprechenden Oxyhydrate nicht mittelst Kali- oder Natron-, sondern nur aus den Sulfaten mittelst Barythydrats oder aus den Haloidsalzen mittelst Silberoxyds und Wassers dargestellt werden und zeigen sich dann als ausnehmend starke Basen, welche Fette verseifen, Kohlensäure aus der Luft anziehen, aus den meisten Metallsalzen die Oxyhydrate abscheiden und aus den Ammoniaksalzen schon in der Kälte das Ammoniak austreiben; allein auch ihre Neutralisationswärme fällt, wie uns Thomsen<sup>1)</sup> gelehrt hat, genau mit der der quaternären organischen Ammoniumbasen und mit der der Alkalihydrate zusammen. Bei den Metallpyridin-

<sup>1)</sup> Thermochem. Untersuch. 1. 399 ff, 428.

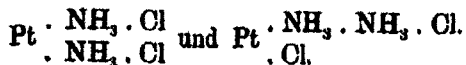
salzen ist nun Solches nicht auffallend: sie sind ja eben quaternäre Verbindungen. Weil aber die Metallammoniaksalze dasselbe Verhalten zeigen, und ihnen nothwendig eine derjenigen der Pyridinverbindungen analoge Constitution beigelegt werden muss, so erhellt es, dass das, was einer Base den Charakter einer Ammoniumbase giebt, nicht darin zu suchen ist, dass alle Wasserstoffatome des Ammoniums substituirt sind, sondern darin, dass ein bestimmtes substituirt ist. Dass alle 5 Angriffspunkte des pentavalenten Stickstoffatoms nicht identisch sind, wissen wir sicher. Treffend hat Blomstrand <sup>1)</sup> das Verhältniss so charakterisirt: „Der Stickstoffwasserstoff  $H \cdot NH_3 \cdot H$  existirt nicht. Im Körper  $H \cdot NH_3 \cdot Cl$  hat  $NH_3$  entschieden die Eigenschaften eines Alkalimetalls. . . . Wie überhaupt bei den mehratomigen, radicalbildenden Elementen verhalten sich die extraradicalen Angriffspunkte elektrochemisch verschieden, aber beim Stickstoff bei weitem mehr als beim Kohlenstoff.“ Vollständig hiermit übereinstimmend zeigt es sich nun, dass das eine extraradical Wasserstoffatom sehr leicht durch Metalle substituirt werden kann, und eben dadurch wird die so leicht eintretende Bildung der Metallammoniaksalze verständlich. Wird jedoch die Affinität des Metalls zu dem elektronegativen Element oder Radical zu gross, so bilden sich entweder gar keine oder doch sehr leicht zersetzbare Metallammoniaksalze; daher die beständigeren derselben nur bei wenig positiven Metallen entstehen. Dagegen sind Verbindungen, wo der Ammoniakwasserstoff durch Metall vertreten ist, selten, unbeständig und meistens schon durch Wasser zersetzbar, z. B.  $Zn_3N_2$ ,  $ZnH_4N_2$ . Nur das sich in so vielen Beziehungen ganz eigenthümlich verhaltende Quecksilber bildet salzartige Verbindungen, wo zweifellos der Ammoniakwasserstoff durch Metall ersetzt ist. Anders stellt sich die Sache bei den Alkoholradicalen. Dieselben stehen in elektrochemischer Beziehung zwischen den Metallen und dem Wasserstoff: ihre Salze sind neutrale Verbindungen, ihre löslichen Oxydhydrate ebenfalls. Sie vermögen daher sowohl den

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 4, 46.

Ammoniakwasserstoff als den, so zu sagen, metallähnlichen Wasserstoff der Ammoniaksalze zu vertreten. Weil nun die substituirten Ammoniake noch dazu flüchtig und sehr beständig sind, erhalten wir hier erst, wenn aller Ammoniakwasserstoff substituiert worden, Ammoniumsalsze, in welchen auch das vierte Wasserstoffatom substituiert ist, und deren Oxydhydrate sich wie die Metallammoniakhydrate verhalten.

Aber selbst in der von Blomstrand und Cleve angenommenen Constitution der Platinbasen findet sich eine Willkürlichkeit von ziemlich weitreichender Bedeutung, da sie alle Platos- und Platinamminsalze und alle Plato- und Platinsemidiamminsalze berührt.

Bekanntlich kennen wir zwei Verbindungen von der Molekularformel  $(Pt, 2 NH_3)Cl_2$ , nämlich Reiset's zweites Chlorid und Peyrone's gelbes Chlorid, deren Isomerie zuerst von Peyrone<sup>1)</sup>, später und bestimmter von Cleve<sup>2)</sup> nachgewiesen wurde. Letzterer zeigte auch, dass Blomstrand's Theorie zwei Verbindungen von dieser Zusammensetzung forderte, nämlich



Aus Gründen, die ich sogleich auseinandersetzen werde, legte Cleve Reiset's zweitem Chlorid die erstere, dem Chlorid von Peyrone die letztere Constitution bei. Blomstrand<sup>3)</sup> schloss sich dieser Auffassung an, behielt für Reiset's zweites Chlorid den Namen Platosamminchlorid und bezeichnete Peyrone's Chlorid Platosemidiamminchlorid. Indessen ist ein eigentlicher Beweis dafür, welcher der zwei Verbindungen die eine, welcher die andere Formel zukommt, nicht geführt worden. Cleve<sup>4)</sup> hat allerdings versucht, seine Annahme experimentell zu unterstützen, aber die Beobachtungen, welche er in dieser Hinsicht vorgebracht hat, so interessant und wichtig sie in anderen Beziehungen sind,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 61, 179.

<sup>2)</sup> Öfvers af K. Svenske Vet. Akad. Förhandl. 1870, 783.

<sup>3)</sup> Das. S. 791.

<sup>4)</sup> Das. S. 884 ff.; K. Svenske Vet. Akad. Handl. 10, Nr. 9, S. 6 u. 72 ff. (1872).

haben in der vorliegenden Frage keine Beweiskraft. Er schliesst nämlich folgendermassen:

Reiset's zweites Chlorid muss  $\text{Pt} \cdot \begin{matrix} \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \\ \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \end{matrix}$  sein; denn es verbindet sich mit Anilin zu einem Salze, das  $\text{Pt} \cdot \begin{matrix} \text{a. an. Cl} \\ \text{a. an. Cl} \end{matrix}$  <sup>1)</sup> zusammengesetzt sein muss, indem es beim Kochen mit Jodkalium Anilin verliert und in das dem zweiten Chlorid von Reiset entsprechende Jodid,  $\text{Pt} \cdot \begin{matrix} \text{a. J} \\ \text{a. J} \end{matrix}$ , übergeht. Gleichfalls muss Peyrone's Chlorid  $\text{Pt} \cdot \begin{matrix} \text{a. a. Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$  sein; denn auch das vereinigt sich mit Anilin zu einer mit jener isomeren Verbindung, deren Constitution  $\text{Pt} \cdot \begin{matrix} \text{a. a. Cl} \\ \text{an. an. Cl} \end{matrix}$  sein muss, da sie beim Kochen mit Jodkalium sowohl Anilin wie Ammoniak verliert und eine Verbindung  $\text{Pt} \cdot \begin{matrix} \text{a. J} \\ \text{an. J} \end{matrix}$  bildet.

Man sieht jedoch leicht, dass dies ebensowenig die Constitution von Reiset's zweitem und von Peyrone's Chlorid beweist, als die Beobachtung von Reiset, dass Platodiamminchlorid beim Erhitzen für sich Platosamminchlorid und beim Erhitzen mit wässrigem Jodkalium das entsprechende Jodid liefert, oder die Beobachtung von Peyrone, dass Platodiamminchlorid beim Eindampfen mit conc. Salzsäure Reiset's zweites Chlorid liefert, beweist, dass das letztgenannte  $\text{Pt} \cdot \begin{matrix} \text{a. Cl} \\ \text{a. Cl} \end{matrix}$  ist. Denn nehmen wir für einen Augenblick an, dass Reiset's zweites Chlorid  $\text{Pt} \cdot \begin{matrix} \text{a. a. Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$  sei, so wird es bei den Reactionen von Reiset und Peyrone aus  $\text{Pt} \cdot \begin{matrix} \text{a. a. Cl} \\ \text{a. a. Cl} \end{matrix}$  entstehen, indem die eingeklammerten Ammoniake weggehen. Mit Anilin wird es sich zu  $\text{Pt} \cdot \begin{matrix} \text{a. a. Cl} \\ \text{an. an. Cl} \end{matrix}$  vereinigen, und

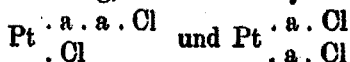
<sup>1)</sup> Der Kürze wegen wird im Folgenden häufig  $\text{NH}_3 = \text{a}$ , Anilin = an,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N} = \text{p}$  oder Pyr, Aethylamin = e, Methylamin = m, Normalpropylamin = pr, ein substituirtes Ammoniak im Allgemeinen = s gesetzt.

die letztere Verbindung wird beim Kochen mit Jodkalium Anilin verlieren und  $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. a. J} \\ \text{J} \end{smallmatrix}$  bilden. Peyrone's Chlorid muss alsdann  $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. Cl} \\ \text{a. Cl} \end{smallmatrix}$  sein, mit Anilin  $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. an. Cl} \\ \text{a. an. Cl} \end{smallmatrix}$  bilden, und letztere Verbindung wird analog  $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. an. J} \\ \text{J} \end{smallmatrix}$  liefern unter gleichzeitigem Verlust von Anilin und Ammoniak. Ein bestimmter Grund dafür, dass die Reaction gerade nach der Auffassung Cleve's vor sich gehen sollte, liegt nicht vor. Der Beweis enthält eine *Petitio principii*.

Was aber unstreitig aus Cleve's Versuchen folgt, ist, dass die Isomerie der zwei Chloride  $\text{Pt}_2\text{Cl}_2$  darauf beruht, dass das eine  $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. Cl} \\ \text{a. Cl} \end{smallmatrix}$  das andere  $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. a. Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$  ist. Dies ist nämlich keineswegs eine unmittelbare Consequenz von Blomstrand's Theorie. Es wäre wohl möglich, dass die zwei Valenzen des divalenten Platinatoms verschiedenartig seien; dass somit dasselbe  $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \alpha \\ \beta \end{smallmatrix}$  wäre, und dass die Isomerie der zwei Chloride durch die Symbole  $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \alpha. \text{a. a. Cl} \\ \beta. \text{Cl} \end{smallmatrix}$  und  $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \alpha. \text{Cl} \\ \beta. \text{a. a. Cl} \end{smallmatrix}$  auszudrücken wären. Unter dieser Voraussetzung müssten aber die bei Reiset's und Peyrone's Reactionen weggehenden Amine zwei mit einander verbundene sein, und man würde in keinem Falle bei jenen Reactionen Verbindungen wie  $\text{Pt}(\text{a. an})\text{Cl}_2$ ,  $\text{Pt}(\text{a. p})\text{Cl}_2$  u. s. w. erhalten können, was jedoch nach Cleve's Versuchen und auch nach den meinigen, unten beschriebenen, unzweifelhaft geschieht. Zudem würde man unter jener Voraussetzung, wenn man z. B. Peyrone's Chlorid mit Pyridin und das entsprechende Pyridinsalz mit Ammoniak vereinigte, zwei verschiedene Verbindungen erhalten müssen, nämlich  $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \alpha. \text{a. a. Cl} \\ \beta. \text{p. p. Cl} \end{smallmatrix}$  und  $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \alpha. \text{p. p. Cl} \\ \beta. \text{a. a. Cl} \end{smallmatrix}$ ; und wenn man die entsprechenden Versuchen mit Reiset's zweitem Chloride und dem analog ge-

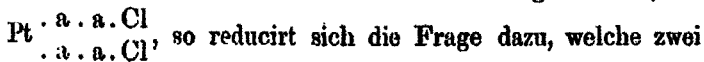
bildeten Pyridinsalz ausführte, wieder zwei Verbindungen erhalten müssen, und zwar dieselben wie oben. Dem widersprechen aber meine unten angeführten Versuche in dieser Richtung entschieden: Peyrone's Chlorid giebt mit Pyridin und das entsprechende Pyridinsalz mit Ammoniak eine und dieselbe Verbindung. Reiset's zweites Chlorid liefert mit Pyridin und das entsprechende Pyridinsalz mit Ammoniak wiederum eine und dieselbe Verbindung, die jedoch von der vorigen absolut verschieden ist.

Demnach lässt sich die Isomerie der Chloride von Reiset und Peyrone nicht aus verschiedenartigen Valenzen des zweiwerthigen Platinatoms erklären. Sie beruht zweifellos auf der Auffassung, welcher die Symbole



entsprechen. Nur wissen wir noch nicht, welchem der zwei Chloride die eine und welchem die andere Formel zukommt. Ich will versuchen, dieser Frage etwas näher zu treten.

Da Peyrone's Chlorid direkt aus Platinchlorür und Ammoniak gebildet wird und zwar gleichzeitig mit mehreren Isomeren (Magnus's Salz und das Platinchlorürdoppelsalz von Cleve's Platinmonodiamminchlorid), so scheint seine Bildungsweise nicht geeignet, über seine Constitution Licht zu verbreiten. Reiset's zweites Chlorid wird dagegen dadurch gebildet, dass Platodiamminchlorid 2 Mol. Ammoniak verliert, und da letzterem Salze, nach Darstellung der analogen Pyridinverbindung, kaum eine andere Constitution beigelegt werden kann, welche einen natürlichen Ausdruck der Eigenschaften und des Verhaltens dieser Verbindung darstellt, als



so reducirt sich die Frage dazu, welche zwei Ammoniake es sind, die das Salz beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure oder mit Jodkalium verliert. Die Möglichkeiten, welche sich am nächsten darbieten, sind die folgenden. Die zwei weggehenden Ammoniake sind 1) zwei mit einander verbundene oder 2) die zwei mit dem Platin oder 3) die zwei mit dem Chlor verbundenen. Das Letztere nahm Cleve an.



Unter der ersten Voraussetzung wird Reiset's zweites Chlorid  $Pt \begin{smallmatrix} a.a.Cl \\ .Cl \end{smallmatrix}$ , Peyrone's demnach  $Pt \begin{smallmatrix} a.Cl \\ .a.Cl \end{smallmatrix}$ . Hieraus erklären sich sehr gut die von Cleve und auch von mir beobachteten Spaltungsprocessse, und zwar sogar noch besser, als nach Cleve's Auffassung, indem die aus Peyrone's Chlorid und einem substituirtten Ammoniak, s, gebildeten Platodiamminsalze,  $Pt \begin{smallmatrix} a.s.Cl \\ .a.s.Cl \end{smallmatrix}$ , beim Kochen mit Jodkalium u. s. w. Verbindungen  $Pt \begin{smallmatrix} a.s.Cl \\ .Cl \end{smallmatrix}$  geben müssen, während die isomeren aus Reiset's zweitem Chlorid gebildeten Platodiamminsalze,  $Pt \begin{smallmatrix} a.a.Cl \\ .s.s.Cl \end{smallmatrix}$  nach Umständen  $Pt \begin{smallmatrix} a.a.Cl \\ .Cl \end{smallmatrix}$  oder  $Pt \begin{smallmatrix} .Cl \\ .s.s.Cl \end{smallmatrix}$  oder ein Gemenge von beiden liefern können.

Das Erste findet z. B. bei  $Pt \begin{smallmatrix} a.a.Cl \\ .an.an.Cl \end{smallmatrix}$  das Letzte bei  $Pt \begin{smallmatrix} a.a.Cl \\ .p.p.Cl \end{smallmatrix}$  und auch bei  $Pt \begin{smallmatrix} a.a.Cl \\ .e.e.Cl \end{smallmatrix}$  statt.

Unter der zweiten und dritten Voraussetzung wird Reiset's zweites Chlorid  $Pt \begin{smallmatrix} a.Cl \\ .a.Cl \end{smallmatrix}$ , Peyrone's Chlorid demnach  $Pt \begin{smallmatrix} a.a.Cl \\ .Cl \end{smallmatrix}$ . Die Spaltungsprocessse der aus letzterem gebildeten Platodiamminsalze  $Pt \begin{smallmatrix} a.a.Cl \\ .s.s.Cl \end{smallmatrix}$  verlaufen normal; diejenige der aus Reiset's Chlorid gebildeten Platodiamminsalze  $Pt \begin{smallmatrix} a.s.Cl \\ .a.s.Cl \end{smallmatrix}$  zeigen dagegen Anomalien, indem bald die mit Platin, bald die mit Chlor verbundenen Amine beim Kochen mit Jodkalium u. s. w. weggehen.

Indessen werden alle drei Möglichkeiten dadurch ausgeschlossen, dass nach der ersten Peyrone's Chlorid, nach der zweiten und dritten Reiset's zweites Chlorid zwei verschiedene Platodiamminsalze,  $Pt \begin{smallmatrix} a.s.Cl \\ .a.s.Cl \end{smallmatrix}$  und  $Pt \begin{smallmatrix} s.a.C \\ .s.a.Cl \end{smallmatrix}$  bilden müssten, je nachdem man von  $Pt \begin{smallmatrix} a.Cl \\ .a.Cl \end{smallmatrix}$  oder von

$\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{s} \cdot \text{Cl} \\ \text{a} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$  ausging. Ich habe, wie unten erörtert werden soll, niemals solches beobachtet. Peyrone's Chlorid liefert mit Pyridin und die entsprechende Pyridinverbindung mit Ammoniak ein und dasselbe Platodiamminchlorid. Ebenfalls liefert Reiset's zweites Chlorid mit Pyridin und das entsprechende Pyridinsalz mit Ammoniak eine und dieselbe Verbindung, aber von dem vorigen ganz verschieden. Genau dasselbe findet sich in allen untersuchten Fällen wieder, wie es unten näher erörtert werden soll. Allerdings wäre es denkbar, und ich habe mir selbst zuerst die Sache so vorgestellt, dass die verschiedene Affinität der verschiedenen Amine zu Platin und Chlor hier von entschiedenem Gewichte wäre; dass z. B.  $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{p} \cdot \text{Cl} \\ \text{p} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$  mit Ammoniak einfach  $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{p} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \\ \text{p} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$  gäbe, wogegen, wenn man  $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{a} \cdot \text{Cl} \\ \text{a} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$  mit Pyridin verband, das Verhältniss zwischen den Affinitäten des Ammoniaks und des Pyridins zu Platin und Chlor ein solches wäre, dass die Pyridinmoleküle zwischen Platin und Ammoniak einträten, so dass auch hier  $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{p} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \\ \text{p} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$  entstände. Aber ob solches nun auch für so verschiedenartige Amine wie Ammoniak und Pyridin denkbar wäre, so wird die Sache schon sehr bedenklich, wenn die Rede von einander so nahe stehenden Aminen wie Ammoniak und Aethylamin ist. Und ganz unhaltbar wird, so weit ich sehe, eine solche Auffassung, da sogar Methylamin und Aethylamin, Aethylamin und Propylamin genau dasselbe Verhalten zeigen.

Es giebt dann auch eine vierte Möglichkeit für die Abspaltung der zwei Ammoniake von den Platodiamminsalzen, und nach welcher alle beobachteten Thatsachen sich leicht und ungezwungen erklären lassen, nämlich, dass die zwei Ammoniake, welche beim Kochen mit Jodkalium u. s. w. weggehen, zwei nicht mit einander verbundene sind, deren das eine an Platin, das andere an Chlor gebunden ist. Unter dieser Voraussetzung wird Reiset's zweites Chlorid  $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{a} \cdot \text{Cl} \\ \text{a} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$

Peyrone's Chlorid  $Pt \begin{matrix} a \cdot a \cdot Cl \\ \cdot Cl \end{matrix}$ ; beide behalten demnach ihre bisherigen Formeln und ihre bisherigen Namen, bezw. Platosamminchlorid und Platosemidiamminchlorid. Vereinigt sich nun Platosemidiamminchlorid,  $Pt \begin{matrix} a \cdot a \cdot Cl \\ \cdot Cl \end{matrix}$ , mit 2 Mol. substituirtem Ammoniak, 2s, so bildet sich  $Pt \begin{matrix} a \cdot a \cdot Cl \\ \cdot s \cdot s \cdot Cl \end{matrix}$ ; nimmt das Salz  $Pt \begin{matrix} s \cdot s \cdot Cl \\ \cdot Cl \end{matrix}$  2 Mol. Ammoniak auf, so entsteht  $Pt \begin{matrix} s \cdot s \cdot Cl \\ \cdot a \cdot a \cdot Cl \end{matrix}$  folglich dieselbe Verbindung. Verliert letztere 2 Mol. Amin, um ein Platosamminchlorid zu bilden, so geschieht es, indem aus  $Pt \begin{matrix} s \cdot \overline{s} \cdot Cl \\ \cdot \overline{a} \cdot a \cdot Cl \end{matrix}$  die zwei eingeklammerten oder die zwei nicht eingeklammerten Amine weggehen. Es entsteht somit immer eine Verbindung,  $Pt \begin{matrix} s \cdot Cl \\ \cdot a \cdot Cl \end{matrix}$  die zwei verschiedene Amine enthält. Nimmt Platosamminchlorid,  $Pt \begin{matrix} a \cdot Cl \\ \cdot a \cdot Cl \end{matrix}$ , 2s auf, so entsteht, indem die eintretenden Amine den Platz der weggegangenen einnehmen, die Verbindung  $Pt \begin{matrix} a \cdot s \cdot Cl \\ \cdot s \cdot a \cdot Cl \end{matrix}$ ; nimmt umgekehrt  $Pt \begin{matrix} s \cdot Cl \\ \cdot s \cdot Cl \end{matrix}$  2a auf, so bildet sich in gleicher Weise das Salz  $Pt \begin{matrix} s \cdot \overline{a} \cdot Cl \\ \cdot \overline{a} \cdot s \cdot Cl \end{matrix}$ , mit dem vorigen identisch. Verliert eine solche Verbindung 2 Mol. Amin, so geschieht es wieder so, dass die zwei eingeklammerten oder die zwei nicht eingeklammerten Amine weggehen. Entweder gehen demnach 2a fort, oder 2s; und es ist sehr wohl denkbar, dass ein Theil der Verbindung sich auf die eine, ein anderer Theil auf die andere Weise zersetzen kann. Vielleicht ist das sogar der gewöhnliche Fall.

### I. Silberpyridinsalze.

#### Silberpyridinnitrat.

a)  $(Ag, 2 Pyr) \cdot NO_3 = Ag \cdot C_5H_5N \cdot C_5H_5N \cdot NO_3$ . — Löst man Silbernitrat in wenig Wasser und versetzt mit 4 Mol.

Pyridin, so entsteht kein Niederschlag; auch Zusatz von Weingeist bringt keinen solchen hervor. Versetzt man aber jetzt mit reichlichem Aether, so entsteht ein sehr voluminöser, schneeweisser Niederschlag von oftmals centimeterlangen, dünnen Nadeln des gesuchten Salzes, mit Aether zu waschen und dann sogleich neben Vitriolöl zu trocknen. Das Salz ist luftbeständig, schmilzt bei  $87^{\circ}$  (uncorrigirt) und verliert bei  $100^{\circ}$ , obwohl langsam, 2 Mol. Pyridin, dann nichts mehr, auch bei mehrtägigem Verweilen bei  $100^{\circ}$ . Der Rückstand besteht aus gewöhnlich ein wenig geschwärztem Silbersalpeter. Löst sich ziemlich leicht in Wasser, auch in Weingeist, nicht in Aether.

0,5458 Grm. (neben Vitriolöl getr.) lieferten 0,2362 Grm. AgCl.

0,5213 Grm. (desgl.) verloren bei  $100^{\circ}$  0,2508 Grm. Pyridin; der Rückstand ergab 0,2284 Grm. AgCl.

b) (Ag, 3 Pyr).NO<sub>3</sub>. — Man löst 5 Theile reinen Silbersalpeter in 10 Theilen Pyridin unter schwachem Erwärmen. Bei 24stündigem Stehen bildet sich eine recht reichliche Krystallisation von ziemlich grossen, aber schlecht ausgebildeten Krystallen, anscheinend Rhomboëdern. Die Mutterlauge wird abgossen, und die Krystalle stark und wiederholt zwischen Papier gepresst. Das so getrocknete Salz verliert neben Vitriolöl, schliesslich sehr langsam, 1 Mol. Pyridin und geht dabei in a) über. Jetzt auf  $100^{\circ}$  erhitzt, schmilzt es und verliert langsam noch 2 Mol. Pyridin. Das ursprüngliche Salz löst sich verhältnissmässig sehr schwierig in Wasser.

0,8596 Grm. verloren neben Vitriolöl 0,1651 Grm., bei  $100^{\circ}$  noch 0,3362 Grm. Pyridin und liefern 0,2590 Grm. AgCl.

a) Neben Vitriolöl:	Gefunden:	b) Gepresst:	Gefund.:
2C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N 158 48,17	— 48,11	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N 79 19,41	19,21
Ag 108 32,98	32,97 32,78	2C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N 158 38,82	39,11
NO <sub>3</sub> 62 18,90	— —	Ag 108 26,53	26,18
(Ag, 2Pyr)NO <sub>3</sub> 328 100,00	— —	NO <sub>3</sub> 62 15,24	—
		(Ag, 3Pyr)NO <sub>3</sub> 407 100,00	—

## II. Cupridpyridinsalze.

Cupridipyridinsulfat, (Cu, 4 Pyr).SO<sub>4</sub>.

Eine kalt gesättigte Lösung von Kupfervitriol färbt sich, wie schon Anderson bemerkte, auf Zusatz von Pyridin

tief blau. Versetzt man diese Lösung mit sehr reichlichem Pyridin, so scheidet sie das Salz als tiefblauen, krystallinischen Niederschlag ab. Derselbe zeigt unter dem Mikroskop kurze, nicht selten kreuzweise verwachsene Prismen mit verschiedenen Dom- und Pyramidenflächen; häufig sind sie auch ziemlich unregelmässig ausgebildet. Trocken gesogen, dann einmal mit Pyridin gewaschen und neben Vitriolöl getrocknet, hält sich das Salz in verschlossenen trockenen Gefässen lange unverändert; an der Luft verliert es sehr schnell Pyridin und nimmt Wasser auf; in gewöhnlicher Luft beträgt der Gewichtsverlust schliesslich (nach mehreren Wochen), wenn die Probe täglich mit einem mitgewogenen Platindraht umgerührt wird, 46,9 % (Rechnung für 4 Pyr — 5 H<sub>2</sub>O = 47,53). Bei 100° verliert es in einigen Stunden leicht 3 Mol. Pyridin (gef. 50,3; Rechnung 49,84 %) und wird schön hellgrün, fast wie Schweinfurter Grün, dann langsam mehr. Jetzt auf 150°—160° erhitzt, verliert es sehr langsam alles Pyridin (gef. 65,94; Rechnung 66,86 %) und lässt weisses wasserfreies Kupfersulfat zurück. Die blaue Lösung des Kupfervitriols in pyridinhaltigem Wasser liefert mit Natriumdithionat das unten beschriebene Dithionat; mit Kaliumplatinchlorür einen reichlichen grauen krystallinischen Niederschlag der mit Millon und Commaile's violettem Salze, (Cu, 4 NH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>, PtCl<sub>2</sub>, analogen Pyridinverbindung.

0,4547 Grm. (neben Vitriolöl getr.) lieferten nach Lösung in salzsaurem Wasser 0,0755 Grm. Cu<sub>2</sub>S. Aus dem Filtrat wurden 0,2204 Grm. BaSO<sub>4</sub> erhalten.

0,7995 Grm. (decgl., zweite Darstell.) lieferten 0,194 Grm. Cu<sub>2</sub>S und 0,8978 Grm. BaSO<sub>4</sub>.

	Rechnung:		Gefunden:	
4 C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	316	66,96	--	65,94
Cu	63,5	13,45	13,26	13,49
SO <sub>3</sub>	80	16,82	16,46	17,09
O	16	3,97	--	--
(Cu, 4 Pyr). SO <sub>4</sub>	475,5	100,00	--	--

### Cupridipyridindithionat, (Cu, 4 Pyr). S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

Versetzt man die Lösung von 5 Grm. Kupfervitriol in 50 Ccm. kaltem Wasser mit etwa 7 Grm. Pyridin und die dabei entstehende dunkelblaue Flüssigkeit mit 5,5 Grm.

## 504 Jørgensen: Zur Constitution der Platinbasen.

(wenig mehr als 1 Mol.) Natriumdithionat in kalt gesättigter Lösung, so fällt fast sogleich ein reichlicher, prächtig blauer und glänzender, grosskrystallinischer Niederschlag des gesuchten Salzes in Gestalt rhombischer (gewöhnlich rhomboidaler) Tafeln von annähernd  $98\frac{1}{2}^{\circ}$  und  $81\frac{1}{2}^{\circ}$ . Der Niederschlag wird unter Saugen mit pyridinhaltigem Wasser, welches weit schwieriger als reines löst, bis das Filtrat schwefelsäurefrei, dann ein paar Mal mit Weingeist gewaschen, trocken gesogen und neben Vitriolöl getrocknet. Das Salz zersetzt sich langsam an der Luft, lässt sich aber in verschlossenen Gefässen lange unverändert aufbewahren. Bei  $100^{\circ}$  verliert es ziemlich langsam etwa  $58\%$  ( $4 \text{ Pyr} = 58,65$ ); constantes Gewicht lässt sich aber kaum erreichen, weil sich das Kupferdithionat bei  $100^{\circ}$ , obwohl äusserst langsam, zersetzt.

0,5295 Grm. ergaben nach Lösen in salzsaurem Wasser 0,0784 Grm.  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

0,5499 Grm. lieferten nach Schmelzen mit Soda und Salpeter und gehöriger Vorbereitung 0,4818 Grm.  $\text{BaSO}_4$ .

0,5087 Grm. ergaben 0,0752 Grm.  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

	Rechnung:		Gefunden:	
$4 \text{ C}_5\text{H}_5\text{N}$	816	59,57	—	—
$\text{Cu}$	68,5	11,77	11,94	11,79
$\text{S}_2\text{O}_6$	160	29,66	80,05	—
$(\text{Cu}, 4 \text{ Pyr}) \cdot \text{S}_2\text{O}_6$	589,5	100,00	—	—

### III. Platinopyridinsalze.

Platosemidipyridinchlorid,  $\text{Pt} \cdot \text{Pyr} \cdot \text{Pyr} \cdot \text{Cl}$   
 $\cdot \text{Cl}$

Zur Darstellung löst man 10 Grm. reines Kaliumplatinchlorür in 100 Ccm. kaltem Wasser und versetzt die Lösung mit 3,7 Grm. reinem Pyridin (etwas weniger als 2 Mol.), in 25 Ccm. Wasser gelöst. Sogleich entsteht kein, aber beim Stehen bald ein deutlich krystallinischer, schwefelgelber Niederschlag. Nach 24 Stunden ist die Fällung eine fast vollständige, der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 9,4 Grm. (Rechnung nach der Pyridinmenge = 9,90). Unter dem Mikroskop erscheint das Salz als Aggregate rhomboidaler Tafeln, sehr

häufig der langen Diagonale parallel, zu Nadeln verwachsen, welche dieser Structur wegen als ein vollständiges Netzwerk erscheinen. Das Salz ist in kaltem Wasser fast nicht, in siedendem etwas leichter löslich und scheidet sich aus letzterer Lösung beim Erkalten in spitz rhomboidalen Tafeln ab. Bei 100° verliert es nur Spuren hygroskopischen Wassers.

0,4082 Grm. (bei 100° getr.) lieferten nach Schmelzen mit Natriumcarbonat, wo das Pyridin als solches entweicht, 0,1872 Grm. Pt und 0,2738 Grm. AgCl.

0,5107 Grm. (desgl.) ergaben 0,234 Grm. Pt und 0,8455 Grm. AgCl.

Rechnung:		Gefunden:	
Pt	195 45,99	45,86	45,82
2Cl	71 16,75	16,56	16,74

Da diese Verbindung ganz analog mit Peyrone's Chlorid gebildet ist, so ist es vor der Hand sehr wahrscheinlich, dass

Constitution die entsprechende ist. Noch sicherer wird ues aber dadurch, dass es, wie ich jetzt zeigen will, eine isomere Verbindung giebt, welche analog mit dem, mit Peyrone's Chlorid isomeren, zweiten Chlorid von Reiset gebildet wird.



Reiset stellte sein zweites Chlorid dar beim Erhitzen von Platodiamminchlorid,  $\text{Pt} \begin{array}{l} \cdot \text{a. a. Cl} \\ \cdot \text{a. a. Cl} \end{array}$ , auf 250°, und Peyrone erhielt dieselbe Verbindung beim wiederholten Eindampfen des Platodiamminchlorids mit conc. Salzsäure. Auf beiden Wegen lässt sich auch das Platosopyridinchlorid darstellen. Hierzu ist es jedoch nicht nöthig, die Verbindung

$\text{Pt} \begin{array}{l} \cdot \text{p. p. Cl} \\ \cdot \text{p. p. Cl} \end{array}$  in reinem Zustande darzustellen. Es reicht hin,

das Platosemidipyridinchlorid mit Pyridin und Wasser in einer mit einem Uhrglase bedeckten Flasche im Wasserbade unter häufigem Schütteln zu erwärmen, bis Alles gelöst ist. Die farblose Flüssigkeit enthält jetzt Platodipyridinchlorid,

$\text{Pt} \begin{array}{l} \cdot \text{p. p. Cl} \\ \cdot \text{p. p. Cl} \end{array}$ , und liefert beim Abdampfen zur Trockne im

Wasserbade und nachherigem Trocknen in 24 Stunden bei 100° einen blassgelben Rückstand, welcher eben das gesuchte

Salz ist. Ebenfalls scheidet sich letzteres in reichlicher Menge ab bei mehrstündigem Erhitzen der genannten Lösung von Platodipyridinchlorid mit sehr überschüssiger conc. Salzsäure im Wasserbad. So gebildet, ist die Verbindung krystallinischer und etwas reiner gelb, als nach der ersteren Darstellungsweise. Nach beiden erhält man bei sorgfältiger Arbeit genau dieselbe Menge des Salzes, als die Menge Platosemidipyridinchlorid, von welchem man ausging. Das Salz ist in Wasser noch schwieriger löslich, als das vorhergehende und krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in Sternen von spitzgezahnten Nadeln. Bei 100° erleidet es keine Veränderung.

0,2978 Grm. (nach [1]) liefert, nach vorsicht. Glühen 0,1861 Grm. Pt.

0,3978 Grm. (nach [2]) ergaben nach Schmelzen mit Natriumcarbonat 0,1823 Grm. Pt und 0,267 Grm. AgCl.

Rechnung:		Gefunden:	
Pt	195 45,99	45,78	45,88
2 Cl	71 16,72	—	16,68

Dass Platosemidipyridinchlorid und Platosopyridinchlorid isomer und nicht identisch sind, zeigt sich aus ihrem ganzen Verhalten. In kochender wässriger Lösung liefert das erstere mit Wasserstoffplatinchlorid bald einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der unter dem Mikroskop ausschliesslich aus spitzen, schmal x förmigen Aggregaten bestehend erscheint, letzteres einen ganz verschiedenen, aus isolirten Krystallkörnern bestehend, welche so klein sind, dass ihre Gestalt selbst bei 500maliger Vergrösserung kaum erkennbar ist. Die siedend gesättigte Lösung von Platosemidipyridinchlorid liefert mit verdünnter Bromwasserstoffsäure sogleich einen deutlich krystallinischen, hellgelben Niederschlag von flachen Nadeln, gewöhnlich aus spitzen rhombischen Tafeln zusammengewachsen, somit wohl mit dem Chlorid (S. 505) isomorph; das Platosopyridinchlorid giebt dagegen einen weisslichen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop dem entsprechenden Chlorid ganz ähnlich ist; nur sind die Sterne kleiner und weniger gut ausgebildet. Mit verdünntem Ammoniak im Wasserbade unter häufigem Schütteln erwärmt, lösen sich beide Chloride, das Platosemidipyridinchlorid jedoch am schnellsten, und beide bilden hierbei Platodiamminsalze,



jedoch verschiedene (siehe unten). Denn die so gebildeten ammoniakalischen, farblosen Lösungen, mit verdünnter Salzsäure übersättigt, liefern mit Kaliumplatinchlorür versetzt, zwei ganz verschiedene Platinchlorürdoppelsalze (siehe unten); mit nicht überschüssigem Jod in Jodkalium zwei ganz verschiedene Jodoplatindiamminsalze. Von dem letzteren ist das aus Platosemidipyridinchlorid erhaltene (und das wahrschein-

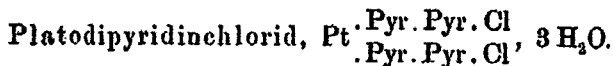
lich  $J_3 \cdot Pt \begin{matrix} P \cdot P \cdot J \\ a \cdot a \cdot J \end{matrix}$  zusammengesetzt ist) metallglänzendbronze-

gelbgrau, in Masse fast schwarz und zeigt sich unter dem Mikroskop stark dichroitisch<sup>1)</sup>. Die dickeren Tafeln sind unter geraden Winkeln gebrochen und ganz undurchsichtig; die dünneren, vielfach zerrissenen Gestalten sind, je nach der Stellung des Polarisationsplanes, durchsichtig mit ganz hell olivenbrauner Farbe, oder sehr tief violblau bis undurchsichtig. Das aus Platosopyridinchlorid erhaltene (und welches

sicherlich  $J_2 \cdot Pt \begin{matrix} a \cdot p \cdot J \\ p \cdot a \cdot J \end{matrix}$  zusammengesetzt ist) bildet dagegen

schon mit bloßem Auge erkennbare braune Nadeln, welche unter dem Mikroskop lang, dünn, zugespitzt und ohne wahrnehmbaren Dichroismus erscheinen.

Aus diesen und anderen Gründen, die unten auseinander-  
gesetzt werden sollen, folgt mit völliger Sicherheit, dass die  
zwei beschriebenen Platinchlorürpyridine verschieden sind.  
Ihre Bildungsweise zeigt, dass sie den entsprechenden Platin-  
chlorür-Ammoniak analog constituirt sind.



Beide oben beschriebene Verbindungen lösen sich beim Erwärmen im Wasserbade in wässrigem Pyridin, das Platodipyridinchlorid jedoch schwieriger als das Platosemidipyridinchlorid, zu farblosen Lösungen von Platodipyridinchlorid. Aus letzterem lässt sich das Salz nicht wohl beim Eindampfen in der Wärme erhalten, weil hier Pyridin entweicht und schliesslich nur Platosopyridinchlorid zurückbleibt (S. 505). Beim

<sup>1)</sup> Vergl. Jodoplatindiamminjodid, dies. Journ. [2] 15, 425.

Verdunsten der Lösung neben Vitriolöl krystallisirt aber das Salz, jedoch erst aus der sehr concentrirten Lösung, in schönen, glänzenden, farblosen Krystallen, anscheinend Rhomboëdern, deren Aussehen sehr an Kalkspath erinnert. Schneller wird es erhalten beim Versetzen der Lösung zuerst mit absolutem Weingeist, welcher ohne fällende Wirkung ist, und dann in Antheilen mit reichlichem Aether, wo sich das Salz alsbald als weisses Krystallpulver abscheidet, mit Aether zu waschen und an der Luft zu trocknen. Verwittert neben Vitriolöl, wird es matt und porcellanweiss und verliert, obwohl schliesslich äusserst langsam, alles Wasser. Das entwässerte nimmt beim Stehen neben Wasser in 24 Stunden alles Wasser wieder auf. Bei 100° verliert es schnell alles Wasser, aber zugleich die Hälfte des Pyridins und lässt hierbei gelbes Platosopyridinchlorid zurück. In Wasser löst sich das Salz äusserst leicht.

0,4664 Grm. (gepresst und an der Luft getr.) verloren bei 100° 0,1557 Grm. Pyridin + Wasser = 33,39 Procr. Der Rückstand ergab nach Schmelzen mit Natriumcarbonat u. s. w. 0,1426 Grm. Pt und 0,2093 Grm. AgCl.

0,4316 Grm. (desgl.; 2. Darst.) verloren bei langem Stehen neben Vitriolöl 0,0871 Grm. und nahmen bei 24stündigem Stehen neben Wasser wieder 0,0953 Grm. Wasser auf, dann nichts mehr in weiteren 24 Stunden. Dann auf 100° erwärmt, wog die Probe 0,2864 Grm. und lieferte 0,1316 Grm. Pt und 0,1956 Grm. AgCl.

0,4232 Grm. (mit Aether gefällt; an der Luft getr.) verloren in 2 Stunden bei 100° 0,1417 Grm., dann nichts mehr bei 24 stündigem Verweilen bei 100°.

	Rechnung:		Gefunden:		
2C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	158	24,84	25,02	24,85	(als Verlust)
Pt	195	30,66	30,49	30,50	
2Cl	71	11,16	11,10	11,20	
2C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	158	24,84	33,39	25,05	33,48
3H <sub>2</sub> O	54	8,50			
(Pt, 4C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N)Cl <sub>2</sub> , 3H <sub>2</sub> O	636	100,00	—	—	

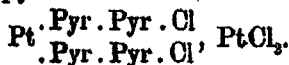
Die wässrige Lösung liefert mit Kaliumplatinchlorür einen chamois gefärbten Niederschlag von der dem Salz von Magnus entsprechenden Pyridinverbindung (s. u.); mit Wasserstoffplatinchlorid erstarrt sie zu einer gelben Gallerte, die sich beim Stehen in orangerothe Krystalle verwandelt, vielleicht vom Platinchlorürdoppelsalze des

Chloroplatindipyridinchlorids<sup>1)</sup>; mit conc. Bromwasserstoffsäure giebt sie farblose, diamantglänzende, rhombische Tafeln; auch Jodkalium fällt farblose, rhombische Tafeln; Natriumdithionat erzeugt lange, dünne, farblose Nadeln. Kochen mit Salzsäure liefert, unter Abspaltung von Pyridin, Platosopyridinchlorid (S. 505). Wird die mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung des Platodipyridinchlorids mit etwas mehr Kaliumpermanganat versetzt, als zur Oxydation des Platosum zu Platin nöthig und jetzt mit überschüssiger Salzsäure gekocht, so scheidet sich ein gelber, undeutlich krystallinischer Niederschlag ab, aus Chloroplatinpyridinchlorid,  $\text{Cl}_2 \cdot (\text{Pt}, \text{Pyr}_2) \cdot \text{Cl}_2$ , bestehend:

0,8986 Grm. (bei 100°, wo das lufttrockne Salz nur Spuren verliert) ergaben nach Schmelzen mit Natriumcarbonat u. s. w. 0,1584 Grm. Pt und 0,4500 Grm. AgCl.

	Rechnung:	Gefunden:
	$2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 158 31,92	—
	Pt 195 89,89	89,24
	4Cl 142 28,69	28,18
$\text{Cl}_2 \cdot (\text{Pt}, \text{Pyr}_2) \cdot \text{Cl}_2$	495 100,00	—

Platodipyridinchlorid-Platinchlorür,



Wird leicht beim Fällen des Platindipyridinchlorids mit Kaliumplatinchlorür als chamoisgefärbter Niederschlag erhalten, der sich unter dem Mikroskop aus sehr kleinen Krystallen bestehend zeigt. Am schönsten wird er aus siedender salzsaurer Lösung erhalten, wo es jedoch nicht nöthig ist, das Platodipyridinchlorid in reinem Zustande darzustellen. Es reicht hin, die alkalische Lösung des Platosemi- oder des Platosopyridinchlorids in wässrigem Pyridin noch heiss stark mit Salzsäure zu übersättigen und die Flüssigkeit sofort in heisses, wässriges Kaliumplatinchlorür einzufiltriren. So dargestellt, ist das Salz chamoisroth und zeigt unter dem Mikroskop rhomboidale Tafeln, gewöhnlich mit hervortretenden Diagonalen. Häufig sind vier oder meh-

<sup>1)</sup> Vergl. Cleve, Acta Societat. Upsal. 6, V, 27 u. 46.

## 510 Jørgensen: Zur Constitution der Platinbasen:

rere den Kanten parallel zusammengewachsen. In Wasser fast völlig unlöslich. Verändert sich nicht bei 100°.

3,3978 Grm. (bei 100°) lieferten 0,1927 Grm. Pt u. 0,2704 Grm. AgCl.

	Rechnung:		Gefunden:
2Pt	390	45,99	45,98
4Cl	142	16,75	16,82

### Platopyridinamminchlorid $\alpha$ , Pt $\cdot$ Pyr. Pyr. Cl NH<sub>3</sub> $\cdot$ NH<sub>3</sub> $\cdot$ Cl.

Diese Verbindung habe ich nicht in reinem Zustande dargestellt, sondern sie nur so weit untersucht, als es mir für gegenwärtige Arbeit nöthig schien. In Lösung wird sie gleich leicht erhalten beim Lösen von Platosemidipyridinchlorid in heissem verdünnten Ammoniak und von Platosemidiamminchlorid in heissem wässerigen Pyridin. Im Gegensatz zu dem unten beschriebenen isomeren Salz

Pt  $\cdot$  Pyr. NH<sub>3</sub>  $\cdot$  Cl  
Pt  $\cdot$  NH<sub>3</sub>  $\cdot$  Pyr. Cl wird sie aus ihrer neutralen oder schwach

sauren wässerigen Lösung nicht durch absoluten Weingeist gefällt. Wohl aber lässt sie sich aus der mit Weingeist versetzten Lösung durch Zusatz von reichlichem Aether krystallinisch abscheiden. Versetzt man die frisch gebildete, noch heisse alkalische Lösung mit conc. Salzsäure in erheblichem Ueberschuss und erwärmt das Ganze im Wasserbad, so gut als möglich gegen Luftzutritt geschützt, so scheiden sich bald gelbe, ziemlich grosse Nadeln ab, deren Menge bei fortgesetztem Erhitzen zunimmt, und welche so fast vollständig frei von unten erwähntem braunen Salze erhalten werden können. Das gelbe, nadelige Salz ist nach Waschen mit Wasser und Weingeist wasserfrei und stellt Platosopyri-

dinamminchlorid, Pt  $\cdot$  Pyr. Cl  
NH<sub>3</sub>  $\cdot$  Cl dar, so dass bei der Ein-

wirkung der Salzsäure auf Pt  $\cdot$  P  $\cdot$  P  $\cdot$  Cl  
a. a. Cl sowohl Pyridin als

Ammoniak in Lösung gegangen sind. Das Salz lässt sich aus heissem salzsauren Wasser umkrystallisiren.

0,3676 Grm. (bei 100°) lieferten nach Schmelzen mit Natriumcarbonat 0,1978 Grm. Pt und 0,2920 Grm. AgCl.

Rechnung:		Gefunden:	
$C_5H_5N$	79 21,88	—	—
$NH_2$	17 4,69	—	—
Pt	195 58,87	58,81	
2 Cl	71 19,61	19,68	
Pt . Pyr . Cl	362 100,00	—	—
. NH <sub>2</sub> . Cl			

Wird aber die Mutterlauge von dieser Verbindung oder einfach die mit starker Salzsäure versetzte Lösung von Pt . P . P . Cl unter reichlichem Zutritt der Luft, z. B. in einer flachen Schale, erwärmt, so findet eine Oxydation auf Kosten des Luftsauerstoffs statt, so dass 2 Mol. der eben beschriebenen Verbindung unter Zutritt von 2 Atomen Chlor sich zu einem Platinesquichloridderivat vereinigen. Das so gebildete Diplatinpyridinaminchlorid tritt in dunkelbraunen, stark dichroitischen Prismen auf (|| braungelb bis blassgelb; + undurchsichtig bis blutroth, je nach der Dicke). Man muss jedoch mehrmals in offener Schale mit Salzsäure verdampfen, damit die Umbildung vollständig werden soll; sonst hält das Salz leicht von den gelben Nadeln beigemischt. Das braune Salz ist fast ganz unlöslich in Wasser und in heisser verdünnter Salzsäure. In lufttrockenem Zustande verliert es nichts bei 100°. Die Analyse ergab Folgendes:

0,8378 Grm. (aus Platosemidipyridinchlorid dargestellt) lieferten 0,1672 Grm. Pt und 0,3556 Grm. AgCl.

0,2724 Grm. (aus Platosemidiaminchlorid dargestellt) ergaben 0,1838 Grm. Pt und 0,2910 Grm. AgCl.

Rechnung:		Gefunden:	
$2C_5H_5N$	158 19,88	—	—
$2NH_2$	34 4,27	—	—
2 Pt	390 49,06	49,24	49,12
6 Cl	213 26,79	26,17	26,84
Cl <sub>4</sub> . (Pt <sub>2</sub> . 2Pyr . 2NH <sub>2</sub> ) . Cl <sub>4</sub>	795 100,00	—	—

Wird endlich die alkalische Lösung von Pt . P . P . Cl mit Salzsäure stark übersättigt, dann mit Kaliumpermanganat versetzt (vgl. S. 509) und jetzt längere Zeit im Wasserbade erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten ein reichlicher, schön citrongelber Niederschlag von schon vor dem blossen Auge

512 Jörgensen: in Constitution der Platinbasen.

deutlichen Nadeln ab, die sich unter dem Mikroskop lang, dünn und zugespitzt zeigen, nicht selten gekrümmt und zuweilen besenförmig vereinigt. Dieses Salz hat die Zusammensetzung  $\text{Cl}_2 \cdot \text{Pt} \cdot \text{P} \cdot \text{Cl}$  und mit seiner Darstellungsweise zu-

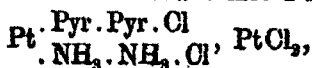
folge Chloroplatinpyridinamminchlorid d. h. Platinamminchlorid, in welchem die Hälfte des Ammoniaks durch Pyridin ersetzt ist. Das Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers bei  $100^\circ$ .

0,3225 Grm. (bei  $100^\circ$ ) lieferten nach Schmelzen mit Natriumcarbonat u. s. w. 0,1449 Grm. Pt und 0,4241 Grm. AgCl.

Rechnung:		Gefunden:	
Pt 185	45,08	44,98	
4Cl 142	92,79	92,52	

Ich bemerke ausdrücklich, dass sich alle diese Umsetzungen vollständig gleich vollziehen, das Salz mag nun aus Platosemidipyridinchlorid und Ammoniak oder aus Platosemidiamminchlorid und Pyridin dargestellt sein. Gleichfalls liefert das auf beide Weisen dargestellte Salz genau dasselbe:

Platopyridinamminchlorid  $\alpha$  mit Platinchlorür,



indem man das S. 509 angegebene Verfahren einhält. Das Salz hat ein sehr charakteristisches Aussehen; es bildet nämlich flache, centimeterlange, prächtig glänzende, carmoisinrothe Nadeln von schwachem, aber deutlichem Dichroismus (|| blasschamois, fast farblos; + blass blauviolett). Unlöslich in kaltem Wasser und in Weingeist. Verliert in lufttrockenem Zustande nichts bei  $100^\circ$ .

0,4133 Grm. (bei  $100^\circ$  getr.; aus Platosemidipyridinchlorid dargestellt) lieferten 0,2220 Grm. Pt und 0,3264 Grm. AgCl.

0,3497 Grm. (desgl.; aus Platosemidiamminchlorid dargestellt) ergaben 0,1887 Grm. Pt und 0,2790 Grm. AgCl.

Rechnung:		Gefunden:	
2Pt 390	53,87	53,71	53,68
4Cl 142	19,61	19,54	19,71

Platopyridinamminchlorid  $\beta$ , Pt  $\cdot$  Pyr.  $\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}$ ,  $\text{NH}_3 \cdot$  Pyr.  $\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

1. Platosopyridinchlorid löst sich bei fleiszigem Schütteln in verdünntem Ammoniak im Wasserbade. Das Filtrat wird in starkem Zuge hingestellt, bis alles freies Ammoniak verdunstet ist; dann wird die Flüssigkeit mit ein paar Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und mit 3—4 Vol. Weingeist von 95° Tr. gefällt, wo das Salz sich als weisser krystallinischer Niederschlag abscheidet, mit Weingeist zu waschen und an der Luft zu trocknen. — 2. Man löst Platosamminchlorid in verdünntem Pyridin auf dem Wasserbade und fällt das Filtrat wie oben mit Weingeist u. s. w.

Die auf beide Weisen dargestellten Salze sind in allen Beziehungen identisch. Beide bilden schneeweisse Krystallpulver, welche aus mikroskopischen Prismen bestehen, häufig, besonders aus concentrirteren Lösungen abgeschieden, zu Rosetten, Sternen oder garben- und besenförmigen Aggregaten zusammengewachsen. Beide verlieren in lufttrockenem Zustande 3,6% bis 3,8% an Gewicht bei 100°; neben Vitriolöl dagegen sehr langsam sehr nahe 2% (Rechnung für 1  $\text{H}_2\text{O}$  = 3,78; für  $\frac{1}{2}$   $\text{H}_2\text{O}$  = 1,89). Beide lösen sich sehr leicht in kaltem Wasser, nicht in starkem Weingeist.

0,4198 Grm. (nach [1] dargest.; bei 100° getr.) ergaben 0,1779 Grm. Pt und 0,2599 Grm. Chlorsilber.

0,3769 Grm. (nach [2] dargestellt; bei 100° getr.) lieferten 0,1600 Grm. Pt und 0,2372 Grm. AgCl.

Bei 100°:	Rechnung:	Gefunden:
Pt 195	42,58	42,45 42,45
2Cl 71	15,50	15,42 15,57

Die wässrige Lösung des sowohl nach (1) wie nach (2) dargestellten Salzes liefert mit Kaliumplatinchlorür einen chamois gefärbten Niederschlag von langen Nadeln (s. u.); mit Wasserstoffplatinchlorid reichlichen, ziemlich blassgelben, blätterigen Niederschlag von flachen farrenkrautähnlichen Aggregaten; mit conc. Bromwasserstoffsäure einen weissen Niederschlag von besen- und garbenförmigen Aggregaten, denen sehr ähnlich, in welchen das Chlorid durch

Weingeist gefällt wird; mit Jodkalium farblose, gezahnte Nadeln, die beim Kochen mit der überstehenden Flüssigkeit in gelbes Pulver unter Entwicklung von Pyridingeruch verändert werden; wahrscheinlich (vgl. unten) wird zugleich Ammoniak abgegeben, dessen Geruch aber durch das Pyridin verdeckt ist. Jod in Jodkalium in nicht zu grosser Menge erzeugt eine braune Fällung, die sich bald zu einer voluminösen Masse feiner brauner Nadeln ansammelt. Unter dem Mikroskop zeigten dieselben keinen wahrnehmbaren Dichroismus.

Wurde das nach (1) dargestellte Salz oder bloß die farblose Lösung des Platosopyridinchlorids in wässrigem Ammoniak mit sehr überschüssiger Salzsäure einige Stunden in dem Wasserbade erhitzt, so erschien ein gelber Niederschlag, der jedoch nicht, wie erwartet wurde, aus Platosopyridinchlorid bestand, sondern 49,59% Platin und 18,20% Chlor enthielt, demnach sehr annähernd  $\text{Pt Pyr} \frac{3}{2} (\text{NH}_3) \frac{1}{2} \text{Cl}_2$  zusammengesetzt war (Rechnung 49,62; 18,07). Das nach (2) dargestellte Salz oder bloß die farblose Lösung des Platosamminchlorids in wässrigem Pyridin gab auf die nämliche Weise einen ganz ähnlichen gelben Niederschlag, welcher 50,06% Platin und 18,32% Chlor enthielt, demnach sehr nahe gleich zusammengesetzt war. Dass beide Gemenge von Platosopyridinchlorid und Platosamminchlorid waren, wurde dadurch gezeigt, dass beide, in heissem verdünnten Ammoniak gelöst, nach freiwilligem Verdampfen des überschüssigen Ammoniaks und schwacher Uebersättigung mit Salzsäure, mit Kaliumplatinchlorür einen gemischten Niederschlag von Magnus' grünem Salz und dem chamoisfarbenen  $\text{Pt} \cdot \begin{matrix} \text{p. a. Cl} \\ \text{a. p. Cl} \end{matrix}, \text{PtCl}_2$

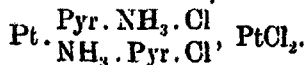
S. 515) geben, aus welchem letzteres durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und aus dem Filtrate beim Erkaltenlassen krystallisiert erhalten werden konnte, während ersteres ungelöst zurückblieb.

Gleichfalls lieferten sowohl das nach (1) wie das nach (2) dargestellte  $\text{Pt} \cdot \begin{matrix} \text{p. a. Cl} \\ \text{a. p. Cl} \end{matrix}$  mit Kaliumpermanganat und Salzsäure (vgl. S. 509) chlorirt und mit sehr überschüssiger



Salzsäure gekocht, ein gelbes, sehr schwerlösliches Salz, dessen Gestalt selbst bei starker Vergrößerung nicht deutlich erkennbar war, welches aber der Analyse nach  $\text{Cl}_2 \cdot (\text{Pt}, \text{Pyr}_2) \text{Cl}_2$  war (gefunden nach (1) 39,6% Pt, 28,84 Cl; nach (2) 39,41 Pt, 28,60 Cl; Rechnung 39,39 und 28,69). Aber gleichzeitig, und besonders nach Stehen und Erhaltenlassen, bildeten sich verhältnissmässig grosse, gelbe oktaëdrische Krystalle, durch Schlemmen mit salzsaurem Wasser leicht von jenem pulverigem Salz zu trennen, und welche sich sowohl in Folge der Analyse (gefunden 52,58% Pt, 38,05% Cl; Rechnung 52,56 und 38,28) als auch ihrem ganzen übrigen Verhalten nach als Platinamminchlorid,  $\text{Cl}_2 \cdot \text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{a} \cdot \text{Cl} \\ \text{a} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$  charakterisirten.

Platopyridinamminchlorid  $\beta$  mit Platinchlorür,



Auch dieses sehr charakteristische Salz wird genau in derselben Gestalt aus dem nach (1) oder dem nach (2) dargestellten  $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{p} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \\ \text{a} \cdot \text{p} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$  erhalten. Aus kalten, neutralen oder schwach sauren Lösungen durch Kaliumplatinchlorür gefällt, erscheint es als blass chamoisfarbener, sehr voluminöser Niederschlag von langen, dünnen, verfilzten Nadeln. Aus heisser, stark saurer Lösung gefällt oder durch Umkrystallisiren der verfilzten Nadeln aus heisser, verdünnter Salzsäure erhält man es als schön gelbrothen, ziemlich grosskrystallinischen Niederschlag aus unter dem Mikroskop scharf, aber unregelmässig ausgebildeten, schief abgeschnittenen Prismen u. ä., oftmals mit gekrümmten Flächen bestehend. Die zwei Gestalten sind so verschieden, dass ich, da ich zum ersten mal zufälliger Weise die eine aus dem nach (1), die andere aus dem nach (2) dargestellten  $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{p} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \\ \text{a} \cdot \text{p} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$  erhielt, kaum im Zweifel war, dass ich zwei verschiedene Salze vor mir hatte, deren Isomerie alsdann nach dem oben Gesagten direct beweisen würde, das Platinamminchlorid  $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{a} \cdot \text{Cl} \\ \text{a} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$  wäre. Wie-

## 516 Jörgensen: Zur Constitution der Platinbasen.

derholte Darstellungen haben es indessen festgestellt, dass hier nicht von zwei verschiedenen Salzen die Rede sein kann. In kaltem Wasser und in Weingeist ist das Salz unlöslich. Bei 100° erleidet es keine Veränderung.

0,4189 Grm. (bei 100° getr.; aus nach [1] dargestelltem Pt<sup>p. a. Cl</sup> erhalten) ergaben 0,2231 Grm. Pt und 0,3273 Grm. AgCl<sub>a. p. Cl</sub>.

0,8402 Grm. (desgl.; aus nach [2] dargest. Pt<sup>p. a. Cl</sup> erhalten) lieferten 0,1884 Grm. Pt und 0,2818 Grm. AgCl<sub>a. p. Cl</sub>.

Rechnung:		Gefunden:	
2Pt	890	58,87	58,90
4Cl	142	19,61	19,56
			58,79
			19,86

Nach dem Vorstehenden kann es keinem Zweifel unterliegen, dass Platosemidiamminchlorid mit Pyridin und Platosemidipyridinchlorid mit Ammoniak eine und dieselbe Verbindung liefern, und dass gleichfalls Platosamminchlorid mit Pyridin und das entsprechende Pyridinsalz mit Ammoniak ein und dasselbe Platodiamminsalz liefern, jedoch von erstgenanntem ganz verschieden. Da indessen Pyridin und Ammoniak einen so verschiedenen Charakter haben, dass der Unterschied möglicher Weise in Uebereinstimmung mit dem, was ich oben (in der Einleitung) angeführt habe, veranlassen konnte, dass hier nicht isomere, sondern identische Verbindungen gebildet wurden, habe ich die Versuche mit Aethylamin wiederholt, welches dem Ammoniak so nahe steht, dass jener Unterschied hier kaum von Belang werden kann. In der That liegen schon Erfahrungen vor, welche in die ange deutete Richtung zu zeigen scheinen. Cleve<sup>1)</sup> hat aus Platosemidiamminchlorid und Aethylamin ein Platodiamminchlorid dargestellt, welches er nur in Gestalt einer honigähnlichen, gelblichen, krystallinischen Masse erhalten konnte. Andererseits hat Gordon<sup>2)</sup> angegeben, dass das Platodiamminsalz, welches aus Ammoniak und der direct aus Aethylamin und Platinchlorür gebildeten Verbindung (die daher wohl als analog mit Platosemidiamminchlorid zu betrachten wäre)

<sup>1)</sup> Oefvers. of K. Vet. Akad. Förhandl. 1870, 889; K. Vet. Akad. Handl. 10, Nr. 9, 79, 1871.

<sup>2)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 3, 174; 1870.

entsteht, in schönen farblosen Prismen auftritt. Hier war demnach eine Andeutung gegeben, dass Platosemidiamminchlorid mit Aethylamin und die entsprechende Aethylaminverbindung mit Ammoniak zwei verschiedene Platodiamminsalze lieferten. Aber nach dem oben (S. 408 ff.) Entwickelten müsste hieraus gefolgert werden, dass die Formeln, welche Cleve und Blomstrand dem Platodiammin- und dem Platosamminchlorid, sowie allen daraus abgeleiteten Verbindungen beigelegt haben, umzutauschen wären, eine Schlussfolgerung von der Tragweite, dass ich hierin eine besondere Veranlassung hatte, eben Aethylamin in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen. Meine Versuche sollen jetzt angeführt werden, das Resultat derselben kann ich aber kurz anticipiren: das Aethylamin verhält sich in der genannten Beziehung genau wie Pyridin.

#### IV. Platinoäthylaminsalze.

Ueber das Verhalten des Aethylamins gegen Platinchlorür liegen nur spärliche Beobachtungen vor. Wurtz<sup>1)</sup> stellte nur die dem Platodiamminchlorid und -sulfat entsprechenden Aethylverbindungen in reinem Zustande dar, aber weder das Platosemidiamminchlorid, noch das Platosamminchlorid so wenig wie das Magnus'sche Salz der Aethylaminreihe sind bekannt. Allerdings beschreiben sowohl Wurtz wie Gordon (a. o. a. O.) den nach dem Ersteren chamoisfarbenen, in Wasser unlöslichen, nach dem Letzteren rehraunen, amorphen Niederschlag, der sich durch Einwirkung von Aethylamin auf Platinchlorür bildet, als die dem grünen Salz von Magnus entsprechende Aethylaminverbindung. Aber sie schliessen dies nur aus der Analyse, was hier nicht hinreicht, weil das Salz von Magnus sowohl mit Platosemidiamminchlorid, als mit Platosamminchlorid und noch mehreren Salzen isomer ist. In der That wird es aus dem Folgenden hervorgehen, dass sie sicherlich beide Gemische analysirt haben, nämlich von dem Platosemidäthylaminchlorid =  $\text{Pt} \cdot \overset{\text{e. e.}}{\text{Cl}}$ , welches blassgelb ist, und von dem

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. [3] 80, 485f. 1850.

Magnus'schen Salze des Aethylamins =  $\text{Pt} \begin{matrix} \cdot e. e. \text{Cl} \\ \cdot e. e. \text{Cl} \end{matrix}$ ,  $\text{PtCl}_2$ ,

welches in rosenrothen Nadeln krystallisirt.

Zur Darstellung von Platinoäthylaminsalzen löst man zweckmässig 10 Grm. reines Kaliumplatinchlorür in 100 Ccm. kaltem Wasser und versetzt mit 90 Ccm. wässrigem Aethylamin von 33%. Es dauert dann nicht lange, bis die klare Flüssigkeit anfängt, einen blassgelben Niederschlag abzuscheiden, welcher sich unter dem Mikroskop als aus schwer zu beschreibenden Aggregaten von eigenthümlichen Warzen bestehend erscheint. Beim ruhigen Stehen nimmt die Menge des Niederschlags allmählich zu, wird aber zugleich mehr graugelb und fängt schliesslich an rüthlich zu werden. Jetzt zeigt es unter dem Mikroskop ausser den Warzen zahlreiche dünne Nadeln. In diesem Zeitpunkt wird es abfiltrirt und ein paar Mal mit kaltem Wasser gewaschen. Das Filtrat setzt fast nur die rothen, dünnen Nadeln in recht erheblicher Menge ab. Die Warzen stellen das Platosemidiamminchlorid, die Nadeln das Magnus'sche Salz des Aethylamins dar. Der Niederschlag auf dem Filter, welcher demnach aus einem Gemenge von beiden, jedoch hauptsächlich aus  $\text{Pt} \begin{matrix} \cdot e. e. \text{Cl} \\ \cdot \text{Cl} \end{matrix}$

besteht, wird mit kochender, ganz verdünnter Salzsäure (100 Ccm. halbverdünnter Salzsäure und 500 Ccm. Wasser) behandelt. Hierdurch löst sich das rothe Salz und scheidet sich beim Erkalten und Stehenlassen wieder ab, während das blassgelbe auf dem Filter zurückbleibt. Schliesslich bei fortgesetztem Behandeln mit der heissen verdünnten Salzsäure kann wohl auch etwas von dem gelben Salz gelöst werden; dasselbe scheidet sich aber fast sogleich aus dem Filtrat krystallisirt ab und kann, wenn die Flüssigkeit noch lauwarm filtrirt wird, so von dem noch aufgelösten rothen Salz getrennt werden. Das blassgelbe wird schliesslich mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Das aus den verschiedenen Filtraten nach 24 Stunden abgesetzte rothe Salz, welches immer noch mit etwas blassgelbem Gemengt ist, wird mit kaltem Wasser und dann mit Weingeist gewaschen. Die ursprüngliche alkalische Lösung, von dem

zuletzt abgeschiedenen rothen Salz (s. o.) abfiltrirt, enthält noch einen Theil des Platins als Platodiäthylaminchlorid,  $Pt \cdot e \cdot e \cdot Cl$ ,  $Pt \cdot e \cdot e \cdot Cl$ , und liefert daher, nach schwachem Uebersättigen mit Salzsäure auf Zusatz von etwas Kaliumplatinchlorür einen Niederschlag von dem rothen Salz in reinem Zustande. Von der so erhaltenen Menge desselben rührt jedoch nur die Hälfte vom ursprünglich angewandten Platin her. Aus der jetzt bleibenden Mutterlauge lässt sich nach Eindampfen das im Ueberschuss angewandte Aethylamin durch Destillation mit Natron und aus dem Rückstande das noch vorhandene Platin gewinnen. So wurden im Mittel von mehreren Versuchen aus 10 Grm. Kaliumplatinchlorür (mit 4,7 Grm. Pt)

3,95 Grm. reines $Pt \cdot a \cdot e \cdot Cl$ , $\cdot Cl$	
0,20 " " " " in Krystallen,	
2,85 " $Pt \cdot e \cdot e \cdot Cl$ , $PtCl_2$ mit eingemischtem $Pt \cdot e \cdot e \cdot Cl$ , $\cdot e \cdot e \cdot Cl$ $\cdot Cl$	
0,60 " ( $\frac{1}{2} \cdot 1,2$ ) reines $Pt \cdot e \cdot e \cdot Cl$ , $PtCl_2$ , $\cdot e \cdot e \cdot Cl$	
7,50 (mit 4,1 Grm. Pt, oder 87 % der berechneten Menge)	

erhalten.

Platosemidiäthylaminchlorid,  $Pt \cdot e \cdot e \cdot Cl$ ,  
 $\cdot Cl$

erhält man, wie oben angeführt, als ein blassgelbes Pulver, aus eigenthümlichen, warzigen Aggregaten bestehend. Die Farbe ist viel blasser, als die des Platosemidiamminchlorids, ja sogar nicht wenig blasser als die des Platosamminchlorids. Aus heisser, ganz verdünnter Salzsäure umkrystallisirt (s. o.), erscheint es als ein etwas dunkleres Krystallpulver, aus mikroskopischen Nadeln bestehend, gewöhnlich unter einem Winkel von etwa  $65^\circ$  abgeschnitten.

Bei  $100^\circ$  verliert das lufttrockene Salz nur Spuren hygroskopischen Wassers. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, in heissem löst es sich, obwohl ziemlich schwierig, und krystallisirt beim Erkalten fast vollständig wieder aus. Weingeist löst noch schwieriger als Wasser, salzsaures Wasser schwieriger als reines. In wässrigem Aethylamin löst es sich

## 520 Jørgensen: Zur Constitution der Platinbasen.

beim Erwärmen ohne Abscheidung von schwarzem explosiven Pulver (vgl. unten) zu Platodiäthylaminchlorid,  $\text{Pt} \cdot \overset{\cdot}{\text{e}} \cdot \overset{\cdot}{\text{e}} \cdot \overset{\cdot}{\text{Cl}}$   
 $\cdot \overset{\cdot}{\text{e}} \cdot \overset{\cdot}{\text{e}} \cdot \overset{\cdot}{\text{Cl}}$

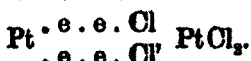
Die kochende wässrige Lösung, mit Bromwasserstoffsäure versetzt, liefert beim Stehen ziemlich grosse, dunkelgelbe Aggregate von schlecht ausgebildeten, schiefwinkligen, stark gestreiften und gewellten Tafeln des entsprechenden Bromids. Aus heissem Weingeist umkrystallisirt, zeigt letzteres unter dem Mikroskop eigenthümliche Zwillinge und ist offenbar von dem unten beschriebenen isomeren Platosäthylaminbromid ganz verschieden. Die Analyse des Platosemidiäthylaminchlorids ergab Folgendes:

0,8040 Grm. (bei 100° getr.) lieferten 0,1668 Grm. Pt u. 0,2455 Grm. AgCl.

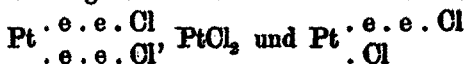
0,4178 Grm. (desgl.; 2. Darst.) ergaben 0,2288 Grm. Pt u. 0,3375 Grm. AgCl.

Rechnung:		Gefunden:	
Pt	195	54,74	54,78
2Cl	71	19,98	20,00

### Platodiäthylaminchlorid mit Platinchlorür,



Da Wurtz schon das Platodiäthylaminchlorid beschrieben hat, habe ich es nicht analysirt, obwohl ich es mehrmals dargestellt habe, um daraus die dem Salz von Magnus entsprechende Aethylaminverbindung, sowie das Platosäthylaminbromid zu erhalten. In reinem Zustande wird es sogleich und leicht beim Erwärmen des Platosemidiäthylaminchlorid mit wässrigem Aethylamin und Verdunsten der Lösung in schönen, farblosen Prismen erhalten. Zweckmässig wird zu seiner Darstellung das obenerwähnte Gemisch von



benutzt. Beim Erwärmen dieses Gemenges, sowie auch des reinen Salzes  $\text{Pt} \cdot \overset{\cdot}{\text{e}} \cdot \overset{\cdot}{\text{e}} \cdot \overset{\cdot}{\text{Cl}}$ ,  $\text{PtCl}_2$  mit wässrigem Aethylamin erhält man wohl das Salz, aber man muss dazu lange erhitzen, und schliesslich scheidet sich immer ein

schwarzes Pulver ab, welches auch Wurtz erwähnt; dasselbe enthält 94% Platin und detonirt schon unter 100°; vielleicht stellt es Stickstoffplatin dar. Nur bei Anwendung des äthylirten Magnus'schen Salzes, nicht aber bei Anwendung von

$\text{Pt} \cdot \overset{\text{e}}{\cdot} \overset{\text{e}}{\cdot} \text{Cl}$  oder  $\text{Pt} \cdot \overset{\text{e}}{\cdot} \overset{\text{e}}{\cdot} \text{Br}$  wird dies schwarze Pulver ge-

bildet. Aus dem Filtrate von dem schwarzen Pulver erhält man wieder beim Eindampfen und Umkrystallisiren das Platodiäthylaminchlorid in reinem Zustande. Versetzt man die verdünnte, mit Salzsäure angesäuerte Lösung desselben mit Kaliumplatinchlorür, so scheidet sich sehr bald die dem Salz von Magnus entsprechende Aethylaminverbindung als eine voluminöse Masse feiner, rosenrother Nadeln aus, in kaltem Wasser und in Weingeist unlöslich. Aus heisser, verdünnter Salzsäure lässt es sich umkrystallisiren und erscheint dann in etwas dunkleren, langen, rothen Nadeln, welche einen schwachen Dichroismus zeigen: || grünlichgelb, fast farblos, + rosenroth. Verändert sich nicht bei 100°.

0,8610 Grm. (bei 100° getr.) lieferten 0,1974 Grm. Pt u. 0,2911 Grm. AgCl.

	Rechnung:		Gefunden:
2Pt	890	54,78	54,68
4Cl	142	19,95	19,94

### Platosoäthylaminbromid, $\text{Pt} \cdot \overset{\text{e}}{\cdot} \overset{\text{e}}{\cdot} \text{Br}$

Wird Platodiäthylaminchlorid (s. o.) wiederholt mit Bromwasserstoffsäure im Wasserbade eingedampft, so scheidet sich eine reichliche, gelbe Krystallmasse aus<sup>1)</sup>, in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem, obwohl nicht leicht, löslich und beim Erkalten annähernd vollständig auskrystallisirend. Grobes, citrongelbes Krystallpulver, ausschliesslich aus rechteckigen Tafeln, deren Ecken ab und zu abgeschnitten sind, bestehend. Schwer in siedendem Weingeist löslich und daraus beim Erkalten und Stehen in derselben Gestalt auskrystallisirend. Löst sich leicht beim Erwärmen mit wässrigem Aethylamin zu Platodiäthylaminbromid und

<sup>1)</sup> Die Mutterlauge, wiederholt mit Bromwasserstoffsäure verdampft, bildet eine rothe, krystallinische Verbindung, vielleicht von einem höheren Bromid (vergl. S. 528).

verhält sich analog gegen Ammoniak, Methylamin und Propylamin (s. u.). Das lufttrockene Salz verliert nur Spuren bei 100°.

0,3451 Grm. ergaben 0,1509 Grm. Pt und 0,2831 Grm. AgBr.

	Rechnung:	Gefunden:
Pt	195 49,82	49,73
2Br	180 85,96	86,00

Platosäthylaminamminchlorid  $\alpha$ ,  $\text{Pt} \begin{matrix} \cdot \text{e. e. Cl} \\ \cdot \text{a. a. Cl} \end{matrix} \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ .

Das Salz wird gleich gut durch Auflösen von Platosemidiamminchlorid in wässrigem Aethylamin und von Platosemidiäthylaminchlorid in verdünntem Ammoniak erhalten. In beiden Fällen erwärmt man in mit einem Uhrglas bedeckter Flasche auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln; in beiden schied sich das Salz beim Verdunsten des Filtrats zur Trockne in starkem Zuge als eine schwach gelbliche, wulstige Masse von Krystallwarzen<sup>1)</sup> an den Seiten des Gefässes ab, während der Boden desselben mit fett- bis perglänzenden Schuppen bedeckt war. Beide Salze lösten sich äusserst leicht in Wasser. Die concentrirten wässrigen Lösungen, mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt, um eine Spur von noch vorhandenem kohlensauren Aethylamin, bezw. Ammoniak zu sättigen, wurden in beiden Fällen nicht durch mehrere Vol. absoluten Weingeistes gefällt<sup>2)</sup>; wird aber

<sup>1)</sup> Auf diese Gestalt passt Cleve's Beschreibung des Salzes (s. o. S. 516) sehr gut.

<sup>2)</sup> Während somit obiges Salz nicht durch absoluten Weingeist gefällt wird, ja sich im reinen Zustande sogar in kaltem Weingeist von 95 % Tr. vollständig auflöst, wurde das von Gordon (Ber. Berl. chem. Ges. 3, 177) durch Weingeist abgeschieden. Die knappe Form der Abhandlung von Gordon lässt es nun allerdings nicht genau erkennen, wie er aus Platinchlorid und Aethylamin den von ihm als äthylirtes Magnus'sches Salz, beschriebenen rehbraunen Niederschlag erhielt. Nach meinen obigen Erfahrungen (S. 517 f.) hatte er jedoch sicherlich ein Gemenge von  $\text{Pt} \begin{matrix} \cdot \text{e. e. Cl} \\ \cdot \text{Cl} \end{matrix}$  und  $\text{Pt} \begin{matrix} \cdot \text{e. e. Cl} \\ \cdot \text{e. e. Cl} \end{matrix}$ ,  $\text{PtCl}_2$  unter den Händen. Beim Auflösen in Ammon würde nun ersteres Salz das durch Weingeist nicht fällbare  $\text{Pt} \begin{matrix} \cdot \text{e. e. Cl} \\ \cdot \text{a. a. Cl} \end{matrix}$  liefern. Das äthylirte



jetzt Aether bis zur bleibenden Trübung hinzugefügt, so erhält man aus beiden Lösungen dasselbe Salz in reichlicher Menge krystallinisch abgeschieden. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte kann durch weiteren Zusatz von Aether noch etwas Salz erhalten werden. Das mit Aether gewaschene und an der Luft getrocknete Salz beträgt in beiden Fällen etwas mehr als 70% der theoretischen Menge. Es ist schwach gelblich gefärbt, fast farblos, und besteht aus fett- bis perlglänzenden, leichten Schuppen, die unter dem Mikroskop als dünne, häufig zerrissene, stark gestreifte Tafeln, durch ein makrodiagonales Doma von 79°–80° zugespitzt, erscheinen. Das auf beide Weisen erhaltene Salz ist äusserst leicht in Wasser löslich und löst sich auch, obwohl nicht sehr leicht, beim Schütteln mit kaltem Weingeist von 95° Tr. vollständig auf. Neben Vitriolöl verlieren beide nur Spuren; die so getrockneten verlieren aber bei 100°, obwohl sehr langsam  $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{H}_2\text{N} + \text{NH}_3$  (Rechnung 17,79, gef. 17,82 und 17,93%), dann nichts mehr und hinterlassen gelbe

Pseudomorphosen von  $\text{Pt} \cdot \overset{\circ}{\text{e}} \cdot \text{Cl}$   
 $\cdot \underset{\text{a}}{\text{a}} \cdot \text{Cl}$  (gef. nach Anal. (I) 59,45% Pt

und 21,71% Cl; Rechnung 59,45 und 21,63).

0,3067 Grm. (neben Vitriolöl getr.; aus Platosemidiaminchlorid dargestellt.) verloren bei 100° 0,0547 Grm. und ergaben 0,1493 Grm. Pt und 0,2211 Grm. AgCl.

0,3056 Grm. (desgl.; aus Platosemidäthylaminchlorid dargestellt) verloren bei 100° 0,0548 Grm.

	Rechnung:	Gefunden:
Pt	195    48,87	48,77    —
2Cl	71     17,79	17,88    —
$\text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{H}_2\text{N} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	71     17,79	17,82   17,98

Beide Salze liefern mit Kaliumplatinchlorür dasselbe

Magnus'sche Salz dagegen ergibt ein Gemenge von  $\text{Pt} \cdot \overset{\circ}{\text{e}} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl}$   
 $\cdot \underset{\text{a}}{\text{a}} \cdot \text{e} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl}$

und  $\text{Pt} \cdot \underset{\text{a}}{\text{a}} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl}$   
 $\cdot \underset{\text{a}}{\text{a}} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl}$ . Diese beiden Salze werden durch absoluten Wein-

geist gefällt, und ein Gemenge von beiden nach gleichen Molekülen,

welches in der That dieselbe Zusammensetzung wie  $\text{Pt} \cdot \overset{\circ}{\text{e}} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl}$   
 $\cdot \underset{\text{a}}{\text{a}} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl}$  hat,

war es daher wahrscheinlich, was Gordon analysirte. Genauere Angaben über die Eigenschaften seines Salzes giebt er nicht.

grüne Platinchlorürdoppelsalz (das aus Platosemidiamminchlorid erhaltene wurde von Olevé analysirt), welches sich, in warmer, ziemlich stark salzsaurer Lösung gebildet, beim Erkalten in mehrere Cm. grossen Rosetten von sehr langen und dünnen, am nächsten blaugrünen Nadeln abscheidet, die einen deutlichen Dichroismus zeigen (|| schwach grünlich-gelb, + blaugrün). Merkwürdig genug erhält man genau dasselbe Platinchlorürdoppelsalz beim Eintropfen einer Lösung von reinem krystallisirtem Wasserstoffplatinchlorid in die conc. Lösung des Salzes  $\text{Pt} \cdot \begin{matrix} a. a. \text{Cl} \\ e. e. \text{Cl} \end{matrix}$  und zwar wiederum gleichgültig, ob das Salz aus  $\text{Pt} \cdot \begin{matrix} a. a. \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$  oder aus  $\text{Pt} \cdot \begin{matrix} e. e. \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$  dargestellt wurde. Es muss dies darauf beruhen, dass gleichzeitig das Salz  $\text{Cl}_2 \cdot \text{Pt} \cdot \begin{matrix} a. a. \text{Cl} \\ e. e. \text{Cl} \end{matrix}$  und  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  entstehen, welch' letzteres mit überschüssigem ursprünglichem Salz  $\text{Pt} \cdot \begin{matrix} a. a. \text{Cl} \\ e. e. \text{Cl} \end{matrix}$  das grüne Platinchlorürdoppelsalz liefert. Fügt man mehr Wasserstoffplatinchlorid hinzu, so verwandelt das grüne Salz sich allmählich in rothbraune glänzende Schuppen, die unter dem Mikroskop wesentlich als dünne Tafeln, nach geraden Winkeln gebrochen oder bisweilen unter  $45^\circ$  abgeschnitten, erscheinen. Wahrscheinlich stellen dieselben das Salz  $\text{Cl}_2 \cdot \text{Pt} \cdot \begin{matrix} a. a. \text{Cl} \\ e. e. \text{Cl} \end{matrix}$ ,  $\text{PtCl}_4$  dar.

Für das aus Platosemidiamminchlorid dargestellte Salz fand schon Olevé, dass es sich beim Kochen mit Jodkalium analog mit Reiset's erstem Chlorid zersetzt, demnach Aethylamin und Ammoniak entwickelt und das Jodid  $\text{Pt} \cdot \begin{matrix} e. \text{J} \\ a. \text{J} \end{matrix}$  abscheidet. Ich habe gefunden, dass das aus Platosemidiamminchlorid dargestellte Salz sich ganz ähnlich zersetzt, habe aber vorgezogen, um mögliche Nebenwirkungen der sich entwickelnden Amine auf das sich abscheidende Jodid zu vermeiden, beide Salze mit Bromwasserstoffsäure zu zersetzen. Beim Kochen damit lösen sich beide zuerst zur

gelben Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen auf dem Wasserbade allmählich ein in verdünnter Bromwasserstoffsäure schwer lösliches Gemenge eines gelben und eines rothbraunen Salzes (letzteres jedoch nur in geringer Menge) absetzt. Wird dieses Gemenge mit bromwasserstoffsauerm Wasser erhitzt, so bleibt das rothbraune Salz ganz unverändert, während sich das gelbe löst und beim Erkalten bei möglichstem Luftabschluss wieder abscheidet in halbcentimeterbreiten, farrenkrautähnlichen, etwas mattgelben Aggregaten fast rechteckiger Tafeln. Sobald dieses Salz sich abgeschieden hat, ist es sogleich abzufiltriren und mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist zu waschen, denn bei Luftzutritt der sauren Flüssigkeit ausgesetzt, verwandelt es sich theilweise in das rothbraune (s. u.). Das lufttrockene gelbe Salz stellt das Platosobromid  $Pt \begin{smallmatrix} a. Br \\ e. Br \end{smallmatrix}$  dar. Es verliert nichts oder nur schwache Spuren bei  $100^\circ$  und enthält 46,54% Platin und 38,48% Brom (Rechnung 46,76 und 38,37). Dass es eine Verbindung und nicht etwa ein Gemenge von  $Pt \begin{smallmatrix} a. Br \\ a. Br \end{smallmatrix}$  und  $Pt \begin{smallmatrix} e. Br \\ e. Br \end{smallmatrix}$  ist, wie es das isomere Salz  $Pt \begin{smallmatrix} a. e. Cl \\ e. a. Cl \end{smallmatrix}$  liefert, was unten nachgewiesen werden soll, habe ich dadurch dargethan, dass ich dasselbe in wässrigem Aethylamin löste, durch freiwilliges Verdunstenlassen in starkem Zuge das überschüssige Aethylamin entfernte, die feste, farblose Salzmasse in Wasser löste, mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure versetzte und dann mit Chlorsilber schüttelte. Das Filtrat lieferte mit Kaliumplatinchlorür ein homogenes, blassrothes Platinchlorürdoppelsalz, offenbar  $Pt \begin{smallmatrix} a. e. Cl \\ e. e. Cl \end{smallmatrix} PtCl_2$ , während ein ursprüngliches Gemenge von  $Pt \begin{smallmatrix} e. Br \\ e. Br \end{smallmatrix}$  und  $Pt \begin{smallmatrix} a. Br \\ a. Br \end{smallmatrix}$  hier ein Gemenge von rothem Salze  $Pt \begin{smallmatrix} e. e. Cl \\ e. e. Cl \end{smallmatrix}$ ,  $PtCl_2$  und grünem Salze  $Pt \begin{smallmatrix} a. e. Cl \\ e. a. Cl \end{smallmatrix}$ ,  $PtCl_2$  (vergl. unten) hätte liefern müssen. Ganz identisch mit dem erhaltenen rothen Magnus'schen

Salze fand ich das, welches ich aus dem oben (S. 523) beschriebenen gelben Rückstand bei  $100^{\circ} = \text{Pt} \begin{matrix} \cdot a \cdot \text{Cl} \\ \cdot e \cdot \text{Cl} \end{matrix}$  durch Auflösen in Aethylamin u. s. w. erhielt.

Das oben erwähnte braunrothe Salz erhält man leicht in grösserer Menge beim wiederholten Eindampfen und Verdünnen der bromwasserstoffsäuren Mutterlauge vom Salze  $\text{Pt} \begin{matrix} \cdot a \cdot \text{Br} \\ \cdot e \cdot \text{Br} \end{matrix}$  oder einfach der Lösung des, gleichgültig wie, dargestellten Salzes  $\text{Pt} \begin{matrix} \cdot a \cdot a \cdot \text{Cl} \\ \cdot e \cdot e \cdot \text{Cl} \end{matrix}$  in verdünnter Bromwasserstoffsäure bei möglichstem Luftzutritt. Durch Einwirkung des Luftsauerstoffs wird hier ganz wie bei der analogen Pyridinverbindung (S. 511) ein Diplatinäthylaminaminbromid  $\text{Br}_2 \cdot (\text{Pt}_2, e_2 a_2) \cdot \text{Br}_2$  gebildet. Dasselbe zeigt unter dem Mikroskop gewöhnlich rhomboidale Tafeln von etwa  $81^{\circ}$ , die stark dichroitisch sind ( $\parallel$  der langen Diagonale orangefarben, + tief roth). Nach der Analyse enthielt das Salz 39,41% Platin und 47,75% Brom (Rechnung 39,24 und 48,30) und enthält daher wahrscheinlich noch ein wenig des gelben Salzes beigemischt; über die Zusammensetzung kann jedoch kein Zweifel obwalten. In kaltem Wasser ist das Salz nicht, in kaltem Weingeist etwas löslich. Es soll untersucht werden, ob man, von diesen Platinesquichlorid- und -bromidderivaten ausgehend, den Kobalt-, Chrom- und Rhodiumammoniakverbindungen entsprechende Salze darstellen kann.

Es folgt aus dieser Untersuchung, dass das aus  $\text{Pt} \begin{matrix} \cdot a \cdot a \cdot \text{Cl} \\ \cdot \text{Cl} \end{matrix}$  mit Aethylamin dargestellte Salz  $\text{Pt} \begin{matrix} \cdot a \cdot a \cdot \text{Cl} \\ \cdot e \cdot e \cdot \text{Cl} \end{matrix}$  identisch und nicht isomer mit dem aus  $\text{Pt} \begin{matrix} \cdot e \cdot e \cdot \text{Cl} \\ \cdot \text{Cl} \end{matrix}$  mit Ammoniak dargestellten ist.

Platosäthylaminaminchlorid  $\beta$ ,  $\text{Pt} \begin{matrix} \cdot e \cdot a \cdot \text{Cl} \\ \cdot a \cdot e \cdot \text{Cl} \end{matrix}$ .

1. Diese Verbindung hat schon Cleve aus Platosaminchlorid und Aethylamin dargestellt, und ich kann in allen Beziehungen seine Beobachtungen bestätigen. Ich erhielt sie

durch Auflösen von umkrystallisirtem Platosamminchlorid in wässrigem Aethylamin, Verdunstenlassen des Filtrats wie oben (S. 522), wo sich das Salz schon beim Erkalten in weissen, ziemlich schwerlöslichen Nadeln abschied. Nach Neutralisation mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure wurde die lauwarne Lösung mit absolutem Weingeist gefällt, wodurch das Salz beim Stehenlassen als eine voluminöse Masse von schneeweissen, seideglänzenden, mehrere Cm. langen, aber sehr dünnen Nadeln erhalten wird. Aus der Mutterlauge kann noch etwas Salz in derselben Gestalt durch Aether abgetrennt werden. Im Ganzen beträgt die Ausbeute mehr als 90% der berechneten Menge. — 2. Genau in derselben Form und relativen Menge wird das Salz erhalten aus Platosäthylaminbromid durch Auflösen in heissem verdünntem Ammoniak, Verdunstenlassen des Filtrats, wobei sich das Bromid  $\text{Pt}^{\text{e. a. Br}}_{\text{a. e. Br}}$  bald in farblosen Prismen abscheidet, bis zur Trockne, Auflösen in warmem Wasser, Zusatz eines Tropfen verdünnter Salzsäure, Digeriren mit Chlorsilber, Eindampfen des bromfreien Filtrats und Fällen der noch warmen Flüssigkeit mit absolutem Weingeist. Die auf beide Weisen dargestellten Salze zeigten sich absolut identisch. Sie sind beide wasserfrei und verändern sich nicht bei 100°.

0,3273 Grm. (nach [2] dargestellt; bei 100° getr.) ergaben 0,1638 Grm. Pt und 0,2425 Grm. AgCl.

Rechnung:		Gefunden:
Pt	105 50,00	50,08
2 Cl	71 18,21	18,22

Mit Kaliumplatinchlorür liefern beide dasselbe Magnus'sche Salz (von Cleve analysirt). Aus heisser salzsaurer Lösung wird dasselbe beim Erkalten in langen, grünen, glänzenden Nadeln erhalten, unter dem Mikroskop parallel der Längsaxe stark gestreift und von deutlichem Dichroismus (röthlichgelb, fast farblos, + dunkelgrün). Wasserstoffplatinchlorid zu der lauwarmen Lösung getropft, ruft sogleich die Bildung desselben Platinchlorürdoppelsalzes hervor, offenbar nach demselben Vorgang wie oben (S. 524) angedeutet. Auf Zusatz von mehr Wasserstoffplatinchlorid verändern die grünen

Krystalle sich allmählich in grosse, orangerothene Krystallkörner, die etwas unregelmässig ausgebildet, aber offenbar identisch sind, sei das Salz aus  $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot a \cdot \text{Cl} \\ \cdot a \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$  oder aus  $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot e \cdot \text{Br} \\ \cdot e \cdot \text{Br} \end{smallmatrix}$  dargestellt.

Beim Kochen des aus  $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot a \cdot \text{Cl} \\ \cdot a \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$  erhaltenen Salzes mit Jodkalium erhielt Cleve entgegen seiner Erwartung ein Jodid, welches viel Aethylamin und 87,65% Platin enthält; somit nach ihm wesentlich  $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot e \cdot \text{J} \\ \cdot e \cdot \text{J} \end{smallmatrix}$  war. Aus dem oben (S. 524 u.) angeführten Grunde habe ich vorgezogen, das aus  $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot e \cdot \text{Br} \\ \cdot e \cdot \text{Br} \end{smallmatrix}$  dargestellte Salz mit Bromwasserstoffsäure wiederholt zu verdampfen. Hierbei scheidet sich eine gelbe, schwer lösliche Salzmasse ab, welche sich aus siedendem Wasser, das jedoch schwierig löst, umkrystallisiren lässt. Das so gereinigte Salz zeigt unter dem Mikroskop theils die dem Platosäthylaminbromid angehörigen rechteckigen Tafeln, theils andere Gestalten, welche dem Platosamminbromid angehören. In der That zeigte einerseits die Analyse, dass ein Gemenge vorlag (gef. 45,94% Platin, 37,85 Brom; während sich für  $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})^{2/3}(\text{H}_3\text{N})^{1/3}\text{Br}_2$  46,01 und 37,74 berechnen); andererseits gab das Salz, nach Auflösen in wässrigem Aethylamin, Verdunsten bis zur Trockne, Zusatz von einem Tropfen verdünnter Salzsäure und Digeriren mit Chlorsilber ein Filtrat, welches sowohl  $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot e \cdot e \cdot \text{Cl} \\ \cdot e \cdot e \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$  als  $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot e \cdot a \cdot \text{Cl} \\ \cdot a \cdot e \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$  enthielt, und in Uebereinstimmung hiermit zwei Platinchlorürdoppelsalze lieferte, rothes  $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot e \cdot e \cdot \text{Cl} \\ \cdot e \cdot e \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ ,  $\text{PtCl}_2$  und grünes  $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot e \cdot a \cdot \text{Cl} \\ \cdot a \cdot e \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ ,  $\text{PtCl}_2$ , welche sich beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure einigermassen trennen lassen, indem sich das grüne Salz zuerst auflöst und sich beim Erkalten des Filtrats zuletzt abscheidet. Es verdient bemerkt zu werden, dass das von Cleve beim Kochen des aus Platosamminchlorid und Aethylamin dargestellten Diaminchlorids mit

Jodkalium erhaltene Jodid ebenfalls nach seiner Analyse  $Pt e^{2/4}, a^{2/4}, J_2$  war (gef. 37,65% Platin; Rechnung 37,64).

Aus dem Vorstehenden ergibt sich mit voller Sicherheit, dass man auch bei Anwendung so nahe verwandter Amine wie Aethylamin und Ammoniak zu keinem anderen Resultat gelangt, als bei Pyridin und Ammoniak. Um dasselbe noch allgemeiner festzustellen, habe ich das Verhalten einer ganzen Reihe gemischter, nach verschiedenem Verfahren dargestellter Platodiaminsalze sehr nahe verwandter Amine untersucht, dabei aber mich begnügt, die entsprechenden Magnus'schen Salze darzustellen. Dieselben sind nämlich in Farbe, Abscheidungsweise, Gestalt und sonstigem mikroskopischen Verhalten so charakteristisch, dass man, besonders wenn man die Salze unmittelbar neben einander unter möglichst gleichartigen Bedingungen darstellt und vergleicht, gar nicht darüber in Zweifel sein kann, ob sie und demnach auch die Platodiaminsalze, woraus sie deriviren, identisch oder verschieden sind. Obwohl nun meine derartigen Versuche fast alle gemischte Platodiaminchloride von Ammoniak, Methylamin, Aethylamin und Normalpropylamin betreffen, habe ich bei keinem einzigen der entsprechenden Magnus'schen Salze Veranlassung gehabt, die Platodiaminchloride selbst näher zu untersuchen, so unzweifelhaft war mir die Identität der nach beiden Weisen dargestellten Magnus'schen Salze. Hierdurch glaube ich mit völliger Sicherheit dargelegt zu haben, dass eine

Verbindung  $Pt \begin{matrix} \cdot s \cdot s \cdot Cl \\ \cdot Cl \end{matrix}$  mit einem anderen substituирtem

Ammoniak  $s^1$ , und eine Verbindung  $Pt \begin{matrix} \cdot s^1 \cdot s^1 \cdot Cl \\ \cdot Cl \end{matrix}$  mit dem

Amin  $s$  immer ein und dasselbe  $Pt \begin{matrix} \cdot s \cdot s \cdot Cl \\ \cdot s^1 \cdot s^1 \cdot Cl \end{matrix}$  liefert, und

dass ebenfalls  $Pt \begin{matrix} \cdot s \cdot Cl \\ \cdot s \cdot Cl \end{matrix}$  mit  $s^1$  und  $Pt \begin{matrix} \cdot s^1 \cdot Cl \\ \cdot s^1 \cdot Cl \end{matrix}$  mit  $s$  immer

ein und dasselbe  $Pt \begin{matrix} \cdot s \cdot s^1 \cdot Cl \\ \cdot s^1 \cdot s \cdot Cl \end{matrix}$  liefert, welches letzteres jedoch

von dem vorhergehenden ganz verschieden ist. Die betreffenden Versuchsergebnisse werde ich jetzt in aller Kürze auseinandersetzen.

## Platopyridinäthylaminchloride.

1.  $\text{Pt} \cdot \text{p} \cdot \text{p} \cdot \text{Cl}$   
 $\cdot \text{e} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl}$  Platosemidipyridinchlorid löst sich ziemlich leicht beim Kochen mit wässrigem Aethylamin; gleichfalls löst sich Platosemidäthylamin leicht beim Kochen mit wässrigem Pyridin. In beiden Fällen entsteht offenbar dieselbe Verbindung. Denn bei Uebersättigen der zwei Flüssigkeiten mit Salzsäure und bei Zusatz von Kaliumplatinchlorür scheiden sich aus beiden auf dieselbe Weise glänzende Rosetten desselben bräunlichrothen Magnus'schen Salzes ab, unter dem Mikroskop als lange, dünne, gewöhnlich parallel der Längsaxe stark gestreifte Tafeln erscheinend.

2.  $\text{Pt} \cdot \text{p} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl}$   
 $\cdot \text{e} \cdot \text{p} \cdot \text{Cl}$  Platosopyridinchlorid löst sich etwas schwierig, aber vollständig beim Kochen mit wässrigem Aethylamin. Die Lösung mit Salzsäure schwach übersättigt, liefert mit Kaliumplatinchlorür bald ein rothbraunchamois gefärbtes Magnus'schen Salz, ganz verschieden von obigem. Unter dem Mikroskop zeigt es sich als ziemlich grosse, kurze und dicke, rechteckige Tafeln, gewöhnlich parallel den zwei aneinander stossenden Seiten stark gestreift. Genau in derselben Gestalt erhält man die Verbindung bei dem leicht erfolgenden Lösen des Platosäthylaminbromids in wässrigem Pyridin, Versetzen der filtrirten Lösung mit so viel verdünnter Salzsäure, dass sie deutlich sauer reagirt (sie riecht dann noch nach Pyridin), Schütteln mit Chlorsilber, Filtriren, Versetzen mit so viel Salzsäure, dass der Pyridingeruch verschwindet, und dann mit Kaliumplatinchlorür.

## V. Platinomethylaminsalze.

Für Methylamin lässt sich der Versuch leider nicht durchführen; denn Platosemidimethylaminchlorid scheint nicht darstellbar zu sein. Die entsprechende Ammoniakverbindung wird nur durch directe Vereinigung von Platinchlorür mit Ammoniak erhalten. So wird aber, was schon Wurtz fand, nur das grüne mit Magnus' Salz analoge Doppelsalz erhalten. Versuche mit (am besten festem) Kaliumplatinchlorür



und wässrigem Methylamin ergaben mir dasselbe Resultat. Das sich reichlich abscheidende grüne Salz, mit kaltem Wasser gewaschen, löst sich in heisser, ganz verdünnter Salzsäure (vergl. S. 518) ohne Hinterlassung eines Rückstandes von Platosemidimethylaminchlorid, und krystallisirt beim Erkalten wieder fast ganz vollständig aus in Gestalt von graugrünen, centimeterlangen dünnen Nadeln, welche einen deutlichen Dichroismus zeigen (|| röthlich gelb, fast farblos, + dunkelgrün). Einen ganz ähnlichen Dichroismus zeigt Magnus' Salz in dünnen Nadeln. Das alkalische Filtrat von  $\text{Pt} \cdot \text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{Cl}$   $\cdot \text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{Cl}$ ,  $\text{PtCl}_2$  mit Salzsäure stark übersättigt,

setzt beim langen Stehen allmählich einen gelben, schon mit dem blossen Auge als rhomboidale Tafeln erkennbaren Niederschlag ab. Aber auch dieser stellt nicht das gesuchte Semidiaminchlorid dar; denn die Lösung desselben in siedendem Wasser liefert mit Jodkalium einen schwarzen, krystallinischen Niederschlag; sie enthält daher zweifellos eine Platin- und keine Platoverbindung. In der That zeigte die Analyse, dass der gelbe Niederschlag dem Chlorid von Gros entspricht, somit

Chloroplatindimethylaminchlorid,  $\text{Cl}_2 \cdot \text{Pt} \cdot \text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{Cl}$   $\cdot \text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{Cl}$  ist (gef. 42,85% Pt, 30,70% Cl; Rechnung 42,90 und 30,80), welches demnach durch Oxydation der salzsauren Lösung des  $\text{Pt} \cdot \text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{Cl}$   $\cdot \text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{Cl}$  an der Luft entsteht.

Dagegen lassen sich Platosemethylaminbromid,  $\text{Pt} \cdot \text{m} \cdot \text{Br}$   $\cdot \text{m} \cdot \text{Br}$ , und die daraus sich ableitenden gemischten Magnus'schen Salze leicht darstellen. Zu dem Zwecke löst man das grüne oben erhaltene Salz  $\text{Pt} \cdot \text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{Cl}$   $\cdot \text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{Cl}$ ,  $\text{PtCl}_2$  unter Erwärmen mit wässrigem Methylamin, wobei sich kein schwarzes Pulver abscheidet (vergl. S. 520 u.). Das farblose Filtrat wird auf dem Wasserbade eingeengt und daselbst wiederholt mit conc. Bromwasserstoffsäure abgedampft, wodurch sich die Verbindung als gelbes Krystallpulver abscheidet, mit bromwasserstoffsaurem Wasser und dann säurefrei mit Weingeist zu waschen,

## 532 Jørgensen: Zur Constitution der Platinbasen.

welch' letzterer jedoch etwas löst. Aus siedendem Wasser, welches schwierig löst, umkrystallisirt, bildet es gelbe Rosetten von kurzen, rectangulären Prismen, die jedoch gewöhnlich ziemlich unregelmässig ausgebildet sind. Das Salz verliert nur schwache Spuren bei 100°.

0,8608 Grm. (bei 100° getr.) liefern 0,1680 Grm. Pt u. 0,3265 Grm.

AgBr.

	Rechnung:	Gefunden:
Pt	195	46,76
2Br	160	98,87
		38,50

### Platomethylaminaminchloride.

1. Pt  $\cdot$  a . a . Cl  
           . m . m . Cl . Platosemidiamminchlorid löst sich

leicht in wässrigem Methylamin beim Erwärmen. Das mit Salzsäure schwach übersättigte und erwärmte Filtrat giebt mit Kaliumplatinchlorür beim Stehenlassen einen prachtvoll glänzenden, chamoisrothen Niederschlag von centimeterlangen Nadeln, die sich unter dem Mikroskop ziemlich breit, aber sehr dünn zeigen; gewöhnlich sind sie schief abgeschnitten oder durch ein fast rechtwinkeliges Doma begrenzt. Dichroitisch (|| der einen Seite des Domas blauviolett, + chamoisgelb).

2. Pt  $\cdot$  m . a . Cl  
           . a . m . Cl . Das auf dieselbe Weise mittelst Platos-

aminchlorid bereitete Platinchlorürdoppelsalz bildet einen matt chamoisfarbenen Niederschlag, aus farrenkrautähnlichen Aggregaten oder gezahnten Nadeln, welche aus kleinen rhombischen Tafeln zusammengewachsen sind, bestehend. Dichroismus ist nicht erkennbar, obwohl die Krystalle verhältnissmässig gross sind. Genau in derselben Gestalt wird das Salz aus Platosomethylaminbromid und Ammoniak bei nachherigem Behandeln mit Chlorsilber u. s. w. erhalten.

### Platomethylaminäthylaminchlorid.

1. Pt  $\cdot$  e . e . Cl  
           . m . m . Cl . Aus Platosemidäthylaminchlorid und

Methylamin. Das Platinchlorürdoppelsalz bildet blassrothe, äusserst dünne Nadeln; auch nach Umkrystallisiren aus heisser, ganz verdünnter Salzsäure sind sie so dünn, dass die Farbe unter dem Mikroskop kaum erkennbar ist.

2. Pt  $\begin{matrix} \text{e} \cdot \text{m} \cdot \text{Cl} \\ \text{m} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl} \end{matrix}$  Wird gleich leicht aus Pt  $\begin{matrix} \text{e} \cdot \text{Br} \\ \text{e} \cdot \text{Br} \end{matrix}$  und

Methylamin und aus Pt  $\begin{matrix} \text{m} \cdot \text{Br} \\ \text{m} \cdot \text{Br} \end{matrix}$  und Aethylamin auf die

S. 532 (2) erwähnte Weise erhalten. Beide Darstellungen liefern genau dasselbe Platinchlorürdoppelsalz als rosenrothe

Nadeln, etwas dunkler als Pt  $\begin{matrix} \text{e} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl} \\ \text{e} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl} \end{matrix}$ , PtCl<sub>2</sub>. Aus heisser,

verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, bildet es Rosetten von glänzenden, centimeterlangen Nadeln von dunkelrosenrother Farbe mit einem Stich in's Violette. Unter dem Mikroskop zeigen sie sich flach, parallel der Längsaxe stark gestreift und von äusserst schwachem, kaum wahrnehmbarem Dichroismus.

## VI. Platinpropylaminsalze.

(Normalpropyl.)

Während durch Einwirkung von Methylamin auf Platinchlorür hauptsächlich das Magnus'schen Salz dieser Reihe und keine wahrnehmbare Menge von Semidiaminchlorid entsteht, bildet Aethylamin sowohl Semidiaminchlorid als auch Magnus'sches Salz in erheblicher Menge; bei Propylamin endlich entsteht hauptsächlich Semidiaminchlorid und nur unerhebliche Mengen der dem Salze von Magnus entsprechenden Verbindung. Versetzt man eine kalte Lösung von 10 Grm. reinem Kaliumplatinchlorür in 100 Ccm. Wasser mit 25 Ccm. einer 33 procentigen wässerigen Lösung von Propylamin, so scheidet sich nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag ab, der an Platosemidiäthylaminchlorid sehr erinnert, doch etwa gelber ist, und sich ebenfalls unter dem Mikroskop aus Krystallwarzen bestehend zeigt, welche jedoch hier deutlicher ausgebildet und am ehesten als Rosetten kurzer, undeutlicher Prismen zu bezeichnen sind. Nach 24 Stunden erscheint die Fällung vollständig, aber auch dann findet sich nur wenig rothes

Salz (Pt  $\begin{matrix} \text{pr} \cdot \text{pr} \cdot \text{Cl} \\ \text{pr} \cdot \text{pr} \cdot \text{Cl} \end{matrix}$ , PtCl<sub>2</sub>) beigemischt, welches genau wie

bei dem Aethylaminsalz (S. 518). entfernt werden kann. Die Ausbeute an reinem Platosemidipropylaminchlorid,

Pt . pr . pr . Cl  
 . Cl , beträgt etwa 6,5 Grm. Dasselbe stellt ein

blaugelbes Krystallpulver dar, welches in kochendem Wasser ziemlich schwierig, in kochender verdünnter Salzsäure noch schwieriger löslich ist, und sich beim Erkalten in blaugelben glänzenden Nadeln abscheidet, die unter dem Mikroskop flach, schief abgeschnitten oder von einem flachen Doma begrenzt erscheinen. Bei 100° verliert das lufttrockene Salz nur unerhebliche Spuren.

0,4046 Grm. (bei 100° getr.) liefert 0,2059 Grm. Pt u. 0,3023 Grm. AgCl.

Rechnung:		Gefunden:
Pt 195	50,78	50,87
2Cl 71	18,49	18,48

Obwohl die in dem Filtrate und der Waschflüssigkeit enthaltenen Produkte nicht genauer untersucht wurden, will ich doch meine Beobachtungen anführen, da sie möglicher Weise späteren Untersuchungen nützlich sein können. Das alkalische Filtrat von Pt . pr . pr . Cl  
 . Cl war gelb und schied

bei schwachem Uebersättigen mit Salzsäure einen geringen gelben Niederschlag ab, der jedoch, als in siedendem salzsauren Wasser unlöslich, nicht aus Platosemidipropylaminchlorid bestand. Die davon abfiltrirte Lösung lieferte, mit Kaliumplatinchlorür versetzt, einen rothen Niederschlag von Pt . pr . pr . Cl  
 . pr . pr . Cl, PtCl<sub>2</sub>, jedoch nicht in grosser Menge (er wog 0,8 Grm.). Die salzsaure Waschflüssigkeit von dem Semidiaminchlorid setzte beim Erkalten dunkelgelbe, deutliche Nadeln ab, theilweise wenigstens aus Semidiaminchlorid bestehend und 0,5 Grm. wiegend.

Das Platosemidipropylaminchlorid löst sich beim Kochen mit wässerigem Propylamin zu farbloser Flüssigkeit, welche beim Erkalten fast alles Platodipropylaminchlorid,

Pt . pr . pr . Cl  
 . pr . pr . Cl, als schöne farblose, vier- oder sechsseitige Prismen, gewöhnlich durch ein flaches Doma beendigt, absetzt. Das entsprechende Platinchlorürdoppelsalz,

Pt . pr . pr . Cl  
 . pr . pr . Cl, wird leicht erhalten beim Einfiltriren

der lauwarmen Lösung des reinen Salzes in Kaliumplatinchlorür, wobei es sich als blassrother krystallinischer Niederschlag von auch unter dem Mikroskop undeutlichen Rosetten feiner Nadeln absetzt. Aus heisser, verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, erscheint es als rosenrothe, glänzende Nadeln, deren Reflex einen Stich ins's Chamoisfarbene zeigt, und von deutlichem Dichroismus (|| äusserst schwach grünlichgelb, fast farblos, + chamoisroth). Das Salz enthält 50,65% Pt und 18,41% Cl (Rechnung: 58,78 und 18,49).

Das Platodipropylaminchlorid verliert bei etwa 110° langsam Propylamin und wird gelb. Die Reaction scheint jedoch nicht glatt zu verlaufen. Durch Umkrystallisiren des sehr schwer löslichen Rückstandes aus kochendem Wasser scheidet sich ein gelber Niederschlag von Platosopropylaminchlorid ab, aus mikroskopischen, nicht gut ausgebildeten, kurzen, rectangulären Tafeln bestehend. Das entsprechende Bromid beim Kochen des Platodipropylaminchlorids mit Bromwasserstoffsäure darzustellen gelang mir nicht. Wahrscheinlich oxydirt es sich in der sauren Flüssigkeit allzu schnell bei Luftzutritt (vergl. S. 511 und 526), denn das abgeschiedene Salz färbt sich sehr schnell rostbraun, dann schwarzbraun und zeigt nun starken Dichroismus (|| fast farblos, + dunkel havannahbraun).

Dagegen lässt sich das Platosopropylaminjodid, Pt  $\cdot$  pr. J  
 $\cdot$  pr. J

sehr leicht durch Reiset's Reaction erhalten. Die lauwarme Lösung des Platodipropylaminchlorids giebt mit Jodkalium sogleich einen fast farblosen Niederschlag von diamantglänzenden, schief abgeschnittenen Nadeln offenbar des Platodipropylaminjodids. Kocht man aber die verdünnte Lösung des Chlorids mit reichlichem Jodkalium, so entwickelt sie Propylamin und scheidet einen körnig krystallinischen Niederschlag des Platosopropylaminjodids ab, ganz unlöslich selbst in siedendem Wasser, daher mit diesem zu waschen. In heissem Weingeist löst sich das Salz mit gelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch Wasser als hellgelbe Schuppen gefällt, welche sich unter dem Mikroskop als breite, gezahnte, farrenkrautähnliche Aggregate zeigen. Die Ausbeute ist fast genau

die theoretische. Bei 100° verliert das Salz nur schwache Spuren. Eine Platinbestimmung ergab 34,34% (Rechnung 34,44%) Pt.

### Platopropylaminamminchloride.

1. Pt  $\cdot$  a  $\cdot$  a  $\cdot$  Cl  
 . pr. pr. Cl Wird sowohl aus Platosemidiamminchlorid und Propylamin als auch aus Platosemidipropylaminchlorid und Ammoniak erhalten. Die salzsaure Lösung giebt mit Kaliumplatinchlorür einen grünen Niederschlag von dünnen Nadeln. Auf beide Weisen dargestellt scheidet dasselbe sich beim Umkrystallisiren aus heissem, salzsauren Wasser in grossen Rosetten von dünnen, aber centimeterlangen Nadeln ab, welche trotz ihrer Düntheit deutlichen Dichroismus zeigen (|| röthlich, fast farblos, + blaugrün). Das Salz ist dem entsprechenden Aethylaminsalz (S. 524) sehr ähnlich.

2. Pt  $\cdot$  a  $\cdot$  pr  $\cdot$  Cl  
 . pr. a  $\cdot$  Cl wurde ganz wie das entsprechende Aethylaminsalz (s. ob.) sowohl aus Platosamminchlorid und Propylamin als auch aus Platosopropylaminjodid und Ammoniak (bei nachherigem Behandeln mit Chlorsilber u. s. w.) erhalten. Das auf beide Weisen erhaltene Platinchlorürdoppelsalz bildet dunkelgrüne, glänzende Nadeln, welche, besonders aus heissen, ziemlich stark salzsauren Lösungen abgeschieden, sehr an das Aethylaminsalz erinnern und wie die des letzteren flach, stark parallel der Längsaxe gestreift und deutlich dichroitisch (= röthlichgelb, + dunkelgrün) erscheinen.

### Platopropylaminmethyaminchloride.

1. Pt  $\cdot$  pr  $\cdot$  pr  $\cdot$  Cl  
 . m  $\cdot$  m  $\cdot$  Cl Aus Platosemidipropylaminchlorid und Methyamin. Das Platinchlorürdoppelsalz scheidet sich in der Kälte als sehr voluminöser, rosenrother Niederschlag ab, welcher unter dem Mikroskop als klumpige Aggregate äusserst kleiner Nadeln erscheint, welche letztere bei starker Vergrösserung eben erkennbar sind. Bei 500 maliger Vergrösserung scheint das Salz noch vollständig amorph.

Aus heisser, ganz verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, scheidet es sich in Warzen von der Farbe der Erythraea Centaurium ab, erscheint aber unter dem Mikroskop nicht deutlicher krystallinisch als früher.

2. Pt.  $\begin{matrix} \text{pr. m. Cl} \\ \text{m. pr. Cl} \end{matrix}$ . Aus Platosomethylaminbromid und

Propylamin oder aus Platosopropylaminjodid und Methylamin (bei nachherigem Behandeln mit Chlorsilber) oder aus Platosopropylaminchlorid und Methylamin erhält man immer dieselbe Verbindung, deren Platinchlorürdoppelsalz, in der Kälte gefällt, aus blassrothen, haarfeinen Nadeln besteht, beim Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure dagegen als schön carmoisinrother, schon vor dem blossen Auge deutlich krystallinischer Niederschlag erhalten wird. Unter dem Mikroskop zeigt er scharf ausgebildete, wahrscheinlich quadratische Prismen, durch eine spitze Pyramide zugespitzt; häufig sind sie jedoch verzerrt, manchmal zu spiess- und spindel-förmigen, gezahnten Aggregaten verwachsen. Dichroitisch (in dickeren Exemplaren: || dunkelcarmoisinroth, + heller graulichroth; in dünneren: || blassroth, + blassgrün).

### Platopropylaminäthylaminchloride.

1. Pt.  $\begin{matrix} \text{pr. pr. Cl} \\ \text{e. e. Cl} \end{matrix}$  wird gleich gut aus Platosemidäthylaminchlorid und Propylamin und aus Platosemidpropylaminchlorid und Aethylamin erhalten. Das Platinchlorürdoppelsalz erscheint in beiden Fällen als blassrother krystallinischer Niederschlag, unter dem Mikroskop als aus äusserst dünnen, häufig besenförmig vereinigten Nadeln bestehend. Aus heisser, ganz verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, scheidet es sich beim Erkalten in rosenrothen, ungemein voluminösen, wolligen Büscheln von Nadeln aus, welche unter dem Mikroskop ganz wie vorher erscheinen.

2. Pt.  $\begin{matrix} \text{pr. e. Cl} \\ \text{e. pr. Cl} \end{matrix}$  ist, gleichgültig ob aus Platoseäthylaminbromid und Propylamin (bei nachherigem Behandeln mit Chlorsilber) oder aus Platosopropylaminchlorid und Aethylamin dargestellt, ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches

farbloses, in kurzen 4- oder 6seitigen Prismen krystallisirendes Salz. Das entsprechende Platinchlorürdoppelsalz bildet in beiden Fällen rosenrothe Nadeln, welche in heissem, salzsäurem Wasser schwer löslich sind und sich beim Erkalten in etwas dunklen, rosenrothen Nadeln abscheiden, welche allerdings lang, jedoch dünn und häufig gekrümmt und verästelt sind. Bei den dickeren Exemplaren ist Dichroismus deutlich (|| grünlich gelb bis farblos, + hellviolett).

Die bald grüne, bald rothe Farbe aller dieser Platinchlorürdoppelsalze scheint nicht in irgend einer einfachen Beziehung zu der Zusammensetzung zu stehen. Eher hängt sie mit dem Dichroismus zusammen, welcher wie es scheint, allen diesen Verbindungen eigenthümlich ist. Denn die grünen derselben zeigen immer den Dichroismus: || röthlich, + grünlich, die rothen fast durchgängig den umgekehrten: || grünlich, + röthlich.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, den 15. Februar 1886.

## Ueber die Einwirkung von Anilin auf Orcin;

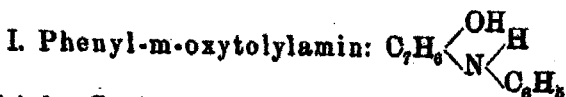
von

A. Zega und K. Buch.

Die in einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> mitgetheilten Versuche zeigen, dass das Resorcin und das Hydrochinon mit dem Paratoluidin, also einem der nächst höheren Homologen des Anilins, ganz ebenso reagiren, wie mit diesem selbst. Andererseits hatte es auch Interesse, das Verhalten von Homologen der Dioxybenzole zum Anilin festzustellen, und ist das leicht zugängliche Orcin gewählt worden. Das Orcin verliert nun in der That durch Anilin eine Hydroxylgruppe nach der andern, geht somit zuerst in ein Oxyamin, dann in ein Diamin über.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 33, 209.





Bei der Gewinnung dieses Körpers wurden die bei der Darstellung der isomeren Oxyphenyltolylamine gemachten Erfahrungen verworther.

Wir erhitzen eine Mischung von 1 Theil Orcin, 2 Theilen Anilin und 1 Theil wasserfreiem Chlorcalcium unter Verschluss acht Stunden lang auf  $260^{\circ}$ – $270^{\circ}$ . Druck war nicht in dem erkalteten Rohre vorhanden. Das Produkt bestand aus einer weissen, strahlig krystallinischen Substanz (Chlorcalcium) und einem darüber befindlichen rothbraunen bis schwarzrothen, zähflüssigen Oel. Letzteres wurde bei Wasserbadtemperatur leicht beweglich und liess sich vollständig abgiessen.

Wir haben das Oel fraktionirt destillirt. Aufeinander folgten etwas Wasser bei  $100^{\circ}$ , das unveränderte Anilin um  $180^{\circ}$ – $183^{\circ}$ , von da stieg das Thermometer rasch auf  $330^{\circ}$ , dann destillirte bis circa  $370^{\circ}$  die Hauptmenge als eine beim Uebergehen bewegliche, orangerothe Flüssigkeit, welche schon im Abzugsrohre dunkelte, in der Vorlage schwarzroth und wenig beweglich wurde. Bei  $370^{\circ}$  war der Rückstand im Siedekolben nur sehr gering.

Die Fraktion von  $330^{\circ}$ – $370^{\circ}$ , in der Hauptsache m-Oxytolylphenylamin, wird behufs Reinigung am besten mit überhitztem Wasserdampf behandelt und zwar genau in der bei den Oxyphenyltolylaminen angegebenen Weise. Zuerst ging etwas dunkles Oel über, dann (Vorlage gewechselt) bildete das destillirende Wasser eine Milch und führte hellgelbe Oeltröpfchen mit sich. Diese vereinigten sich auf dem Boden der Vorlage zu einer zähen, fleisohfarbenen Masse, welche später hart und zugleich rosenfarben wurde. Auch klärte sich das milchige Destillat allmählig, indem es farblose, glänzende, etwas breitgedrückte Nadeln absetzte. (Schmelzpunkt  $79^{\circ}$ .) Durch eine zweite Destillation mit überhitztem Wasserdampf erhielten wir eine fast weisse, nur hier und da etwas röthlich gefärbte Masse.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Versuche, das rothe Phenloxytolylamin durch wiederholte Destillation im Wasserstoffstrom zu reinigen, führten nicht zum Ziel.

## 540 Zega u. Buch: Ueb. d. Einwirk. von Anilin auf Orcin.

Die soweit reine Base wird mit Benzol erwärmt, in welchem sie sich mit lichtrothbrauner Farbe leicht löst. Zur Lösung setzt man so lange Petroläther zu, als dieser noch roth gefärbtes Oel abscheidet. Aus dem schwach röthlichen Filtrat krystallisiren beim Erkalten büschelig angeordnete, glänzend weisse Nadeln, welche direct und ebenso nach dem Umkrystallisiren bei 79° schmolzen. — Ihre Analyse stimmte auf das erwartete Phenylxytolylamin.

I. 0,1805 Grm. Subst. lieferten 0,5174 Grm. CO<sub>2</sub> u. 0,109 Grm. H<sub>2</sub>O.

II. 0,2883 Grm. Subst. lieferten 0,8770 Grm. CO<sub>2</sub> u. 0,1408 Grm. H<sub>2</sub>O.

III. 0,2123 Grm. Subst. lieferten 0,6140 Grm. CO<sub>2</sub> u. 0,1284 Grm. H<sub>2</sub>O.

IV. 0,2230 Grm. Subst. lieferten 14,8 Ccm. N bei 16,1° und 713 Mm. Barometerstand.

Berechnet:			Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
C <sub>12</sub>	156	78,89	78,17	78,18	78,87	— %
H <sub>12</sub>	18	6,58	6,70	6,61	6,59	— "
N	14	7,04	—	—	—	7,8 "
O	16	8,04	—	—	—	— "
	199	100,00				

Das Phenyl-*m*-oxytolylamin krystallisirt am schönsten aus verdünnter, warmer Essigsäure oder Alkohol in farblosen, dicken Nadeln. Dasselbe schmilzt bei 79°; bei 845° geht es völlig unverändert über. Von Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig und Benzol wird die Phenylxytolylverbindung schon in der Kälte leicht, beim Erwärmen sehr leicht aufgenommen. Kalter Petroläther wirkt nur wenig, warmer aber reichlich lösend ein; auch in siedendem Wasser löst sich das Oxyamin erheblich auf. Durch conc. Schwefelsäure geht es farblos in Lösung; etwas zugefügte Salpetersäure oder Nitrat bewirken nur Gelbfärbung.

Die Ausbeute an reinem Phenyl-*m*-oxytolylamin liess zu wünschen übrig; so erhielten wir auf 40 Grm. Orcin auch 40 Grm. Oxyamin statt 72,4 Grm., also ca. 55% der berechneten Menge.

Der färbende Körper geht mit dem Oxyamin so reichlich über, dass das vierte Destillat nur unerheblich weniger gefärbt war, als das Ausgangsmaterial. Die Destillation erfolgte übrigens constant von 840° bis 845°.

Das Phenyl-m-oxytolylamin löst sich leicht in verdünnter, warmer Kali- oder Natronlauge und bildet krystallisirende, aber an der Luft sehr rasch dunkelnde Verbindungen.

In deren Lösungen entsteht durch:

Chlorbarium:	Weisse, flockige Ausscheidung.
Chlorcalcium:	Weisser, feinpulveriger Niederschlag.
Manganvitriol:	Hellröthliche, flockige Fällung.
Eisenvitriol:	Schwarze, kleinkörnige Ausscheidung.
Kupfervitriol:	Graue, feinflockige Fällung.
Sublimat:	Gelber, pulveriger Niederschlag.

Salzsaures Phenyl-m-oxytolylamin:  $C_{13}H_{13}NO.HCl$ .

Wird in eine benzolische Lösung des Phenyl-oxytolylamins trockener Chlorwasserstoff geleitet, so entstehen feine, weisse Fädchen, welche langsam in ein weisses, krystallinisches Pulver übergehen. Das Pulver erwies sich als salzsaures Phenyl-m-oxytolylamin.

0,1865 Grm. Substanz lieferten 0,1105 Grm. AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Chlor 15,07	14,62 %

Aufbewahrt, nahm das ursprünglich rein weisse Salz eine bläuliche, dann graue Farbe an. Durch Wasser wird es sofort zersetzt.

Versuche, das Acetyl- und Benzoylderivat des Phenyl-m-oxytolylamins darzustellen, ergaben nur unerquicklich dunkle, ölige Substanzen, welche nicht weiter untersucht worden sind.

Die Darstellung von äthylirtem Phenyl-oxytolylamin hat unter Verhältnissen, wo sich die entsprechenden Derivate des Resorcins und Hydrochinons leicht bilden, nicht gelingen wollen. Wir erhielten nur unveränderte Base.

#### Reduktion des Phenyl-m-oxytolylamins durch Zinkstaub.

Das obige Amin wurde mit überschüssigem Zinkstaub vermischt, sodann im Glasrohr, unter langsamem Durchleiten von Wasserstoff, über eine vorgelegte, ganz schwach rothglühende Zinkstaubschicht destillirt. Zunächst trat schwerer,

weisser Dampf auf, welcher sich zu gelben Oeltröpfchen condensirte, aber das Hauptdestillat war ein dickes, rothes Oel. Wir haben das gesammte Destillat mit verdünnter Lauge ausgekocht, um noch allenfalls unverändertes Oxyamin zu entfernen, dann mit Wasserdampf behandelt. Die rückstandslos übergegangene Substanz trat theils in kleinen, hellgelben Oeltröpfchen auf, welche langsam entstanden, theils fand sie sich emulgirt im condensirten Dampfe vor. Durch Ausschütteln mit Aether u. s. w. wurde die Substanz gesondert, dann für sich destillirt, wobei sie nahezu vollständig von  $300^{\circ}$ – $305^{\circ}$  als ein röthliches Oel überging.

Die Analyse des Destillats stimmte auf ein Phenyltolylamin und zwar kann nur das Phenyl-m-tolylamin in Betracht kommen.

0,1088 Grm. der Verbindung gaben 0,0747 Grm.  $H_2O$  und 0,8378 Grm.  $CO_2$ .

	Berechnet:		Gefunden:
$C_{10}$	156	86,24	85,19 %
$H_{13}$	18	7,10	7,66 „
N	14	7,66	—
	188	100,00	

Nach längerem Stehen setzte das ölige Phenyl-m-tolylamin warzenartige, aus feinen Nadeln bestehende Gebilde ab. Als besonders charakteristisch sei erwähnt, dass die Lösung des Phenyl-m-tolylamins in conc. Schwefelsäure durch etwas Salpetersäure intensiv grün gefärbt wird.

## II. Diphenyl-m-toluyldiamin: $C_7H_6\left(N\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right)_2$ .

Behufs Darstellung des obigen Amins wurde ein Theil Orcin mit vier Theilen Anilin und zwei Theilen einer Chlorzink-Chlorcalciummischung (Verhältniss 1 : 3 Gewichtstheile) 20 Stunden lang auf  $220^{\circ}$  erhitzt. Druck war im Rohr nicht vorhanden. Der Röhreninhalt bestand aus einer compacten, grauweissen, unteren (Chlorcalcium + Chlorzink) und einer festen, rothbraunen, oberen Schicht, welche, von lichten Partikelchen durchsetzt, auch stellenweise nadelig krystalinisch war. Durch Ausziehen mit verdünnter, warmer Salzsäure wurden die unorganischen Salze, das überschüssige Anilin, sowie entstandenes Oxytolylphenylamin entfernt und

hinterblieb eine schwarze, grobkörnige, unansehnliche Masse. Diese wurde auf dem Wasserbade wiederholt mit Natronlauge extrahirt, wobei sie sich heller färbte, indem dunkle Stoffe in Lösung gingen. Anhaltendes eigentliches Kochen mit Lauge ist zu vermeiden, weil die ungelöste Substanz dadurch oberflächlich schmierig und klebrig wird, ohne sich mehr zu entfärben.

Der bei normalem Verfahren hellgraubraun gewordene Rückstand krystallisirt nur schwierig. Am besten extrahirt man ihn mit etwas kaltem Eisessig, wobei er nahezu weiss wird, und löst ihn dann in siedendem Eisessig. Beim Erkalten der Lösung schießen weisse, in der Regel blos wenig deutlich ausgebildete Nadeln an, welche constant bei 105° schmelzen.

- I. 0,1290 Grm. Subst. lieferten 0,0800 Grm. H<sub>2</sub>O u. 0,8925 Grm. CO<sub>2</sub>.  
 II. 0,2075 Grm. Subst. lieferten 0,1292 Grm. H<sub>2</sub>O u. 0,6305 Grm. CO<sub>2</sub>.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C <sub>16</sub>	228    88,21	82,98	82,86 %
H <sub>16</sub>	18    6,57	6,88	6,59 „
N <sub>2</sub>	88    10,22	—	—
	<hr/> 274    100,00		

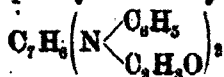
Das Diphenyl-*m*-toluylendiamin löst sich nur mässig in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, aber leicht beim Erwärmen. Aus der warmen Lösung in Schwefelkohlenstoff, Aether oder Benzol-Petroläther scheidet es sich in dickfaden- bis schnurartigen Gebilden aus. Die alkoholische Lösung hinterliess das Amin beim freiwilligen Abdunsten als eine amorphe Masse. Wird dessen alkoholische oder Eisessiglösung mit kaltem Wasser vermischt, so scheidet es sich als dicke Gallerte aus. — Durch conc. Schwefelsäure wird das Diamin farblos gelöst; auf spurweisen Zusatz von Salpetersäure oder eines Nitrats tritt blauviolette Färbung ein. Nitrite bewirken eine violette Färbung, welche erst nach einiger Zeit sehr schön blauviolett wird.

Die Ausbeute an diphenylirtem Toluylendiamin liess zu wünschen übrig; sie betrug nicht mehr als 30%—35% der möglichen Menge. — Noch viel geringere Ausbeute an

544 Zega u. Buch: Ueb. d. Einwirk. von Anilin auf Orcin.

Diamin ergaben Versuche, bei welchen an Stelle der Mischung von Chlorcalcium und Chlorzink nur letzteres allein genommen wurde, indem sehr viel dunkle, pechartige Substanz auftrat.

Diacetyldiphenyl-m-toluyldiamin:



Das Diamin wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zum Sieden erhitzt, dann die erkaltete dunkelbraune Masse mit Wasser und Sodaauslösung ausgekocht, wobei ein gelbbrauner, amorpher Körper zurückblieb, der sich in kochendem Benzol leicht löste. Durch vorsichtig zugesetzten Petroläther erfolgte eine dunkle, flockige Ausscheidung; das noch lichtgelbe Filtrat davon schied, stark eingedampft, farblose Nadelchen aus, welche constant bei 160° schmolzen. Statt in Benzol kann der gelbbraune, amorphe Körper in siedendem Weingeist gelöst, dann durch Wasser partiell gefällt werden; aus dem Filtrate schiessen kleine, rhomboëderähnliche Krystalle, wieder mit dem Schmelzpunkt 160°, an.

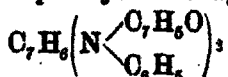
Die Analyse des Präparats gab auf das diacetylrte Diphenyl-m-toluyldiamin stimmende Werthe.

0,1244 Grm. Subst. lieferten 0,0705 Grm. H<sub>2</sub>O u. 0,8505 Grm. CO<sub>2</sub>.

	Berechnet:		Gefunden:
C <sub>25</sub>	276	77,09	76,84 %
H <sub>17</sub>	22	6,04	6,20 „
N <sub>2</sub>	28	7,88	—
O <sub>2</sub>	32	8,94	—
	358	100,00	

Die Diacetylverbindung wird von den gewöhnlichen Lösungsmitteln, als Weingeist, Aether, Aceton, Benzol, in der Kälte nur mässig, in der Wärme leicht gelöst. In Petroläther ist sie sehr schwer löslich.

Dibenzoyldiphenyl-m-toluyldiamin:



Durch Benzoylchlorid (geringer Ueberschuss) wird das Diamin beim Erwärmen unter lebhafter Chlorwasserstoff-

entwicklung angegriffen, und ist die Reaction bald vollendet. Das Produkt derselben erstarrte zu einer dunkelen Masse, welche mit Sodablösung und Wasser ausgekocht, dann in Benzol gelöst und durch theilweise Fällung mit Petroläther (grünlichschwarze, schleimige Ausscheidung) gereinigt wurde. Aus der leicht klar abzugießenden Lösung krystallisirten kleine, flachgedrückte, weisse Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 190°—191°.

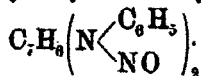
Ihre Analyse stimmte auf ein dibenzoylirtes Diphenyl-m-toluyldiamin.

0,1455 Grm. Subst. lieferten 0,0690 Grm. H<sub>2</sub>O u. 0,4882 Grm. CO<sub>2</sub>.

	Berechnet:		Gefunden:
C <sub>22</sub>	396	82,15	82,13 %
H <sub>22</sub>	26	5,89	5,27 „
N <sub>2</sub>	28	5,80	—
O <sub>2</sub>	32	6,76	—
	482	100,00	

In den Löslichkeitsverhältnissen gleicht die Dibenzoylverbindung dem diacetylirten Diphenyl-m-toluyldiamin.

Dinitrosodiphenyl-m-toluyldiamin:



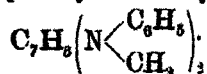
Zur Eisessiglösung des Diamins wurde das in wenig Wasser gelöste, berechnete Quantum Natriumnitrit gesetzt. Sofort trat intensiv blutrothe Färbung ein. Da auch bei längerem Stehen keine Ausscheidung stattfand, so haben wir die Lösung in viel Wasser gegossen und den erhaltenen dunklen Niederschlag mit Aceton behandelt, welches schmierige Theile aufnahm und ein orangegelbes Pulver zurückliess. Dieses löste sich nur wenig in kaltem Weingeist und Benzol, leicht in den warmen Flüssigkeiten und krystallisirte daraus in gelben Nadeln. Ihre Analyse bestätigte, dass die erwartete Dinitrosoverbindung vorlag.

0,1292 Grm. Subst. lieferten 0,0548 Grm. H<sub>2</sub>O u. 0,3092 Grm. CO<sub>2</sub>.

	Berechnet:		Gefunden:
C <sub>19</sub>	228	68,67	68,44 %
H <sub>16</sub>	16	4,82	4,94 „
N <sub>4</sub>	56	16,86	—
O <sub>2</sub>	32	9,65	—
	332	100,00	

Das Dinitrosodiphenyl-m-toluyldiamin schmilzt gegen 170° unter Zersetzung und Dunkelfärbung, wesshalb der Schmelzpunkt nicht genau zu ermitteln war. Durch conc. Schwefelsäure wird es mit schwarzvioletter Farbe gelöst.

Dimethyldiphenyl-m-toluyldiamin:



Diphenyl-m-toluyldiamin, Jodmethyl und Aetzkali wurden ein paar Stunden auf 140°–150° erhitzt. Das Versuchrohr enthielt neben grauweisser unorganischer Substanz eine feste, anscheinend nicht krystallinische, braune Masse. Beim Erwärmen und Ausziehen des Rohrinhalts mit Wasser, dann mit Natronlauge hinterblieb ein sehr zähes, dunkles Oel, welches in Benzol aufgenommen, durch partielle Fällung mit Petroläther gereinigt (dunkle Ausscheidung) und durch Verjagung der Solventien wieder gesondert wurde. Das noch ziemlich rothbraune Oel destillirte im Wasserstoffstrom gegen 400° als ein röthlichgelbes Liquidum über, welches unter Ausscheidung gelblicher, krystallinischer Körner allmählig erstarrte.

Diese Substanz ist, behufs weiterer Reinigung, mit Petroläther erwärmt worden; sie löste sich darin bis auf etwas rothes Oel. Aus der klaren Lösung schossen krystallinische Warzen an, welche von noch anhängenden Oelspuren durch Umkrystallisiren aus warmem Eisessig befreit und zugleich in kleinen, weissen Plättchen erhalten wurden. Schmelzpunkt constant 124°. — Die Krystalle lösen sich erheblich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, leicht in den warmen Flüssigkeiten.

Nach der Analyse ist der Körper ein dimethylirtes Diphenyltoluyldiamin:

0,1565 Grm. Subst. lieferten 0,1050 Grm. H<sub>2</sub>O u. 0,4782 Grm. CO<sub>2</sub>.

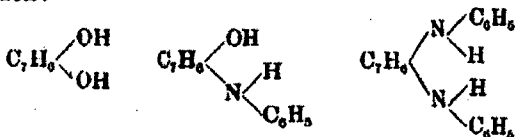
	Berechnet:		Gefunden:
C <sub>11</sub>	252	88,44	88,38 %
H <sub>12</sub>	22	7,28	7,45 „
N <sub>2</sub>	28	9,28	—
	302	100,00	



**Zusammenfassung.**

Orcin geht beim Erhitzen mit Anilin und Chlorcalcium auf  $260^{\circ}$ — $270^{\circ}$  der Hauptmenge nach in Phenyl-m-oxytolylamin über. — Wird eine Mischung von Chlorzink und Chlorcalcium (Verhältniss 1 : 3; Chlorzink allein wirkt ungünstig) angewandt, so entsteht überwiegend Diphenyl-m-toluyldiamin, daneben etwas Oxyamin. Oberhalb  $220^{\circ}$  tritt sehr viel dunkles, harzartiges Nebenprodukt auf.

Die Metamorphosen des Orcins mit Bezug auf deren wichtigste Produkte sind aus folgender Zusammenstellung zu ersehen:



Ausbeute an reinem Phenyl-m-oxytolylamin nur etwa  $50\%$ , an Diphenyl-m-toluyldiamin  $30\%$  der Theorie.

**Phenyl-m-oxytolylamin.**

Krystallisirt aus Benzol-Petroläther in kleinen, aus einer Mischung von verdünntem Weingeist und Essigsäure in grossen, dicken Nadeln. Schmelzpunkt  $79^{\circ}$ . Löst sich wenig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, auch in verdünnter Kali- oder Natronlauge.

Das salzsaure Salz (aus der Benzollösung des Oxyamins durch Chlorwasserstoff gefällt) bildet ein weisses, krystalinisches, leicht zersetzliches Pulver.

Durch erhitzten Zinkstaub wird das Oxyamin zu Phenyl-m-tolylamin reducirt.

**Diphenyl-m-toluyldiamin.**

Krystallisirt in nur wenig deutlichen Nadeln. Schmelzpunkt  $105^{\circ}$ . Wird von Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. in der Kälte spärlich, beim Erwärmen leicht gelöst.

Dargestellte Derivate.		Schmelzpunkt
Diacetylverbindung	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{N}_2$	$160^{\circ}$
Dibenzoylverbindung	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2\text{N}_2$	$190^{\circ}$
Dinitrosoverbindung	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}(\text{NO})_2\text{N}_2$	gegen $170^{\circ}$
Dimethylderivat	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}(\text{CH}_3)_2\text{N}_2$	„ $124^{\circ}$
		$35^*$

Obige Verbindungen lassen sich insgesammt mehr oder weniger leicht krystallisirt erhalten.

Durch etwas Nitrit wird die Lösung des Diamins in conc. Schwefelsäure zuerst violett, später schön blauviolett, durch Salpetersäure oder ein Nitrat direct blauviolett. — Der citronengelbe Nitrosokörper färbt sich im Contact mit conc. Schwefelsäure schwarzviolett.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

---

## Beiträge zur Kenntniss des Wesens der Hydraulicität der Cemente;

von

Dr. E. Michel.<sup>1)</sup>

Im Anschluss an die vielen Untersuchungen über das Wesen der Hydraulicität der Cemente, welche in den letzten Jahrzehnten veröffentlicht wurden, sind die nachstehenden Versuche und Beobachtungen zunächst zu dem Zwecke unternommen worden, um einigen Aufschluss zu geben über die Rolle, welche die einzelnen Bestandtheile des Cementes bei seiner Erhärtung spielen. —

Die zahlreichen Ansichten, welche seit Fuchs zu Tage getreten sind, betonen in der Mehrzahl die Wirksamkeit der Kieselsäure bei der Erhärtung. Ich habe deshalb zunächst festzustellen versucht, unter welchen Verhältnissen die Kieselsäure an der Erhärtung Theil nimmt.

Zu diesem Zwecke wurden chemisch reine Kieselsäuregallerte und reiner Kalk unter Wasserzusatz zusammengemischt, und das Ganze zum Erhärten an der Luft stehen gelassen.

Bei diesen Mischungen ging ich von dem Verhältniss

---

<sup>1)</sup> Vom Verf. eingezaudter Auszug aus dessen Inaugural-Dissertation.

aus, welches als Mittel aus 11 Portlandement-Analysen erhalten wurde, nämlich  $\text{SiO}_2 : \text{CaO} = 7 : 18$  Gew. Th.

Diese Gemische, in denen die Menge der  $\text{SiO}_2$  stets dieselbe blieb, während die des Kalks beständig um ein Gleiches verringert wurde, blieben theils an der Luft liegen, theils wurden sie, um das Austrocknen zu verhindern, unter eine Glasglocke über Wasser gebracht. Nach 24 Stunden zeigten sie eine schwache Abbindung, aber nach ca. fünf Wochen sind sie zerfallen; ein Beweis, dass der Kalkgehalt nicht der richtige ist.

In einer anderen Versuchsreihe wurde daher  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Ca(OH)}_2$  nach dem Verhältniss ihrer Mol.-Gew. gemischt, indem auch jetzt die Menge des Kalkes stets gleichmässig verringert wurde. Nach 24 Stunden hatten die Proben, in welchen 1 Mol.  $\text{SiO}_2$  mit  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}$  und  $\frac{1}{8}$  Mol.  $\text{Ca(OH)}_2$  gemischt war, am besten abgebunden, und behielten auch in der Folge ihren Zusammenhang, während alle übrigen auftraben und zerfielen. — Da aber auch diese Versuche noch keine genügende Erhärtung lieferten, so glaubte ich den Grund dafür in dem zu hohen Wassergehalte (die Kieselsäuregallerte enthielt allein 89,3%  $\text{H}_2\text{O}$ ) suchen zu müssen.

In einer neuen Reihe von Versuchen wurde die  $\text{SiO}_2$  daher erst bei 110° getrocknet, dann mit staubfeinem  $\text{Ca(OH)}_2$  zusammengerieben und mit möglichst wenig Wasser angemacht. Der hierdurch erreichte Vortheil ist ein doppelter: der hohe Wassergehalt wird vermieden und zugleich wird die trockene  $\text{SiO}_2$  mit dem trockenen  $\text{Ca(OH)}_2$  bedeutend inniger gemischt, als es bei der Kieselsäuregallerte möglich war.

Das Resultat entsprach daher völlig den Erwartungen; die Proben hatten nach 12 Stunden abgebunden und waren nach 14 Tagen so stark erhärtet, dass sie vom Fingernagel nicht mehr angegriffen wurden. Am härtesten waren jene Proben, in denen mit 1 Mol.  $\text{SiO}_2$  1 und  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{Ca(OH)}_2$  gemischt war. — Bei anderen Versuchen wurde der Wassergehalt noch weiter verringert; es wurde einmal die  $\text{SiO}_2$  vor dem Gebrauch im Muffelofen stark gegläht, und ein anderes Mal wurde feingeschlemmter Feuerstein (99,8%  $\text{SiO}_2$ )

angewendet. Die auf diese Weise dargestellten Probestücke brauchten zum Abbinden längere Zeit, und erreichten erst nach 14 Tagen eine annehmbare Härte. —

Als Abschluss dieser Versuche ist noch eine Reihe von Proben zu erwähnen, die ich herstellte durch Mischen von Kieselsäuregallerte mit Kalk im Verhältniss ihrer Mol.-Gew., denen aber noch so viel reiner Sand zugesetzt wurde, als der Summe der übrigen festen Bestandtheile entsprach. Die Mengen der Kieselsäure und des Kalkes blieben constant, während die des Sandes beständig um ein Gleiches vermehrt wurde. Ich glaubte durch den Gehalt an Sand den Proben ein festes Skelett zu geben, in welches sich das Gemisch von Kieselgallerte und Kalk festsetzte. Diese Vermuthung wurde auch durch das Resultat bestätigt, denn alle Proben banden ab und zeigten nach 50 Tagen eine sehr starke Erhärtung. —

Diese bis jetzt angeführten Versuche, bei welchen die Kieselsäure unter den verschiedensten Bedingungen mit dem Kalk zusammengebracht ist, liefern einen neuen Beweis für die Richtigkeit der Fuchs'schen Theorie, dass die Kieselsäure wesentlich zur Erhärtung beiträgt. Zugleich zeigen sie aber auch, dass dieser Process noch von anderen Verhältnissen abhängig ist: so von dem Kalkzusatz, von der Dichte und möglichst innigen Mischung der Materialien und von dem Wassergehalt der Gemische.

Ehe ich jedoch auf diese Verhältnisse, die weiter unten Erwähnung finden, näher eingehe, ist von den Versuchen zu berichten, die Wirksamkeit der Thonerde zu prüfen. Zur Lösung dieser Aufgabe sind dieselben Versuche angestellt, wie sie oben von der Kieselsäure kurz beschrieben sind. Dieselben ergaben für die Wirkung der Thonerde, dass letztere nur mit Kalk abbindet, wenn sie vor dem Mischen bei 110° getrocknet ist, während mit geglühter oder gallertiger Thonerde nur negative Resultate erzielt wurden. Anders jedoch gestalteten sich die letzteren, wenn die Proben nach der von Frühling<sup>1)</sup> angegebenen Methode angefertigt wurden; näm-

<sup>1)</sup> Frühling, Thonindustrie-Zeitung, Jahrg. 7, Nr. 18 und 19.

lich so, dass die betreffenden Substanzen erst im Mörser zusammengerieben, dann in eine Patrone aus Filtrirpapier gebracht und das Ganze unter Wasser gesenkt wurde. Auf diese Weise habe ich sowohl gallertige, wie getrocknete und geglühte Thonerde mit Kalk vermischt, und sämtliche Gemische haben nach kurzer Zeit abgebunden.

Dass diese Versuche nach der Methode von Frühling bessere Erfolge erzielten, als die oben angegebenen, hat wohl darin seinen Grund, dass hier der Wasserzutritt ein gleichmässigerer ist, da die Papierhülle einen Ueberschuss von Wasser verhindert und zugleich durch einen, wenn auch geringen Seitendruck die einzelnen Bestandtheile fester an einander presst, so dass sie sich besser verkitten können. —

Aus diesen sämtlichen Versuchen ist der Schluss zu ziehen, dass die Ansicht von Winkler<sup>1)</sup>, Heldt<sup>2)</sup> und Fremy<sup>3)</sup>, nach welcher die Thonerde allein die Trägerin der Erhärtungserscheinungen sei, nicht zutreffend ist; denn ich habe gefunden, dass wirklich erhärtende Produkte nur die aus  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO}$  bestehenden Proben lieferten, dass aber die aus Thonerde und Kalk bestehenden zwar bedeutend schneller abbinden, aber nicht so stark erhärteten.

Ebenso sind auch die Beobachtungen, die Frühling bei seinen Versuchen gemacht hat, nicht unbedingt richtig, denn er behauptet, dass  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Ca(OH)}$ , in Patronen unter Wasser gebracht, nicht abbinden. Ich habe sowohl gallertige wie getrocknete und geglühte Kieselsäure mit Kalk gemischt und in Patronen unter Wasser gebracht, und fand, dass die getrocknete und die geglühte Kieselsäure, entgegen der Ansicht von Frühling, mit Kalk abbindet und erhärtet, wenn man das betreffende Gemisch nur längere Zeit in der Patrone lässt, damit das Wasser die einzelnen Bestandtheile nicht vorzeitig auseinander schwemmen kann. Das Gemisch von Kieselgallerte und Kalk band schneller ab, und nahm auch eine bedeutende Härte an. —

Um die Wirkung von Kieselsäure und Thonerde ohne

<sup>1)</sup> Winkler, A., dies. Journ. 67, 444.

<sup>2)</sup> Heldt, das. 94, 129 und 202.

<sup>3)</sup> Fremy, Compt. rend. 60, 993.

Zusatz von Kalk auf einander zu prüfen, wurden von mir dieselben empirischen Versuche angestellt, wie es oben für Gemische von Kieselsäure und Kalk angedeutet ist. Die Versuche haben nur negative Resultate geliefert, so dass anzunehmen ist, dass  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  während der Erhärtung nicht auf einander einwirken. —

Die vorstehenden Versuche berechtigen zu der Folgerung, dass die Kieselsäure und Thonerde als solche zu der Erhärtung der Cemente beitragen, dass vor Allem die Kieselsäure die nachhaltige Erhärtung bewirkt, während die Thonerde das erste Abbinden verursacht, wenn nur die übrigen nothwendigen Bedingungen dazu gegeben sind. Als letztere wurden schon im Verlauf der obigen Versuche angegeben:

- a) die Wirkung und Menge des Kalkes,
- b) die Dichte und möglichst innige Mischung der Materialien,
- c) der Wasserzusatz. —

In Betreff des ersten Punktes ist zu bemerken, dass der Kalk eine doppelte Rolle spielt; einmal ist er direct bei der Erhärtung wirksam, durch Bindung mit  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , andererseits aber schützt er auch die neugebildeten Verbindungen, indem er an der Oberfläche Calciumcarbonat bildet. Auch über die Menge des zum Abbinden nöthigen Kalkes geben obige Versuche Aufschluss, denn sie beweisen, dass dieselbe, um Erhärtung hervorzurufen, nur sehr gering zu sein braucht.

Während nach den oben erwähnten Mittelwerthen von 11 Portlandcement-Analysen auf 7 Gew.-Th.  $\text{SiO}_2$  und 3 Gew.-Th.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  18 Gew.-Th.  $\text{CaO}$  kommen, zeigen die empirischen Mischungsversuche, dass sich die Härte mit Verringerung des Kalkgehalts steigerte, so dass Proben, in denen auf 1 Mol.  $\text{SiO}_2$  nur  $\frac{1}{16}$  Mol.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  kam, noch erhärteten. Es folgt daraus, dass ein grosser Theil der Kalkmassen, welche in den durch die Mischversuche erhaltenen Cementen vorhanden sind, gar nicht wirksam ist. —

Dass auch die Dichte und innige Mischung der Materialien und der Wasserzusatz die Erhärtung bedingen, erkennt man direct an den Versuchen mit Kieselsäure und Kalk.

Wendet man erstere als Gallerte mit 80<sup>o</sup>/<sub>o</sub> Wasser an, so ist sie zwar in dem Zustande, in welchem sie vom Kalk am leichtesten angegriffen wird. Das Gemisch bindet auch ab, jedoch man erhält weit weichere Proben, als wenn man die Kieselsäure vor dem Gebrauch trocknet.

Das Material beider Versuche ist genau dasselbe, der Unterschied im Endergebniss kann also nur durch diese äusseren Bedingungen hervorgerufen sein. —

Glüht man die Kieselsäure vor dem Vermischen, so erhält man die obigen drei Bedingungen in noch ausgeprägterer Form. Der Wassergehalt ist gleich Null, die Dichte des Materials hat ihr Maximum erreicht und die Mischung ist eine möglichst innige. Derartige Proben müssen also, wie es auch die Versuche bewiesen haben, sehr harte Produkte liefern. —

Ebenso augenscheinlich ergibt sich die Nothwendigkeit dieser äusseren Bedingungen zur Erhärtung aus den Versuchen mit Thonerde und Kalk. —

Aus dem bisher Gesagten ist also zu schliessen, dass die Kieselsäure ebenso wie die Thonerde die Abbindung und Erhärtung verursachen, indem beide mit Kalk eine gewässerte Verbindung eingehen. Es war daher eine weitere Aufgabe, festzustellen, ob die in vielen Veröffentlichungen angegebene Ansicht die richtige ist, dass sämtliche Bestandtheile der Cementmasse an dieser chemischen Neubildung Theil hätten, oder ob nur ein gewisser Procentsatz der Kieselsäure und Thonerde zum Kalk in chemische Beziehungen treten, ob es also zulässig ist, die Constitution des abgebundenen Cementes durch eine stöchiometrische Gleichung auszudrücken oder nicht.

Um diese neu gebildeten Verbindungen zu bestimmen, wurden von mir die verschiedensten Wege zur Analyse der abgebundenen Cemente eingeschlagen, es stellte sich stets darin eine grosse Schwierigkeit heraus, das Silicat, resp. Aluminat zu isoliren. Ich habe zunächst versucht, den bei der Abbindung nicht chemisch thätig gewesenen Kalk entweder als Kalksaccharat mittelst Zuckerlösung, oder als Kalkcarbonat (durch Einleiten von Kohlensäure in den fein-

gepulverten und in Wasser aufgeschlemmten Cement) zu bestimmen und dann weiter das neugebildete Silicat oder Aluminat abzuschneiden; letzteres wurde aber stets im Verlauf der Analyse, theils durch die Kohlensäure, theils durch zu viel Wasser zersetzt. Es war deshalb vor Allem nothwendig, zu grosse Mengen von Wasser zu vermeiden. Bei den weiteren Versuchen, die Constitution des abgebundenen Cementes zu bestimmen, bin ich von folgendem Gedanken ausgegangen:

Ein durch die Mischungsversuche dargestellter Cement enthält:

Freie Kieselsäure,  
Kalksilicat,  
Freien Kalk,  
Kohlensuren Kalk.

Erstere beiden können von den beiden letzten getrennt werden durch Chlorammoniumlösung, in welcher die beiden letzteren löslich sind. Man erhält durch diese Trennung das Silicat in dem Rückstande neben freier Kieselsäure, von welcher man es leicht durch Behandeln mit Salzsäure abscheiden kann. Die angewandte Chlorammoniumlösung wurde derart dargestellt, dass zu einer conc. wässerigen Salmiaklösung soviel 90%iger Spiritus hinzugefügt wurde, bis sich das Chlorammonium eben auszuschneiden anfang. Hierdurch wurde der schädliche Wasserüberschuss vermieden.

Die Cemente, welche zunächst untersucht wurden, hatten alle dieselbe Zusammensetzung, nämlich 1 Mol. bei 110° getrocknete Kieselsäure und  $\frac{1}{3}$  Mol. Kalk, und zwar war

Cement a 10 Tage alt,  
" b 20 " "  
" c 100 " "

Diese Cemente wurden möglichst fein gepulvert und bei 110° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Um das in dem Calciumhydroxyd und in dem Silicat noch enthaltene Hydratwasser zu bestimmen, habe ich einen Theil des bei 110° getrockneten Cementes gegläht und das entweichende Wasser in einem Chlorcalciumrohre aufgefangen und gewogen. Ein anderer Theil des getrockneten



Cementes wurde zur Trennung der Kieselsäure und des Silicates von dem Calciumcarbonat und freien Kalk mit alkoholischer Chlorammoniumlösung gekocht. Die Lösung wurde öfter abgezogen, bis sie keinen Kalk mehr enthielt; dann wurden Lösung und Rückstand für sich untersucht, die erstere auf den freien Kalk, das Calciumcarbonat und auf etwas durch Einwirkung des Salmiaks löslich gewordene Kieselsäure, der letztere auf unangegriffene Kieselsäure und das Silicat. Die in dieser Art vorgenommenen vier Analysen haben ergeben:

	Cement a		Cement b	Cement c
	I. Analyse	II. Analyse		
Rückstand . . . . .	45,14 %	46,18 %	47,008 %	44,19 %
Lösliche SiO <sub>2</sub> . . . . .	2,18 "	1,70 "	0,40 "	0,87 "
Freier Kalk . . . . .	35,90 "	34,20 "	32,90 "	33,35 "
Kohlensäure . . . . .	8,35 "	9,89 "	6,232 "	14,04 "
Hydratwasser . . . . .	8,43 "	8,08 "	13,40 "	6,08 "
	100,00 "	100,00 "	100,00 "	99,13 "
Der Rückstand besteht aus:				
Freier SiO <sub>2</sub> . . . . .	42,230 %	43,150 %	43,100 %	41,74 %
Silicat {	SiO <sub>2</sub> . . . . .	0,960 "	0,302 "	0,608 "
	CaO . . . . .	1,098 "	2,700 "	3,400 "
	44,283 "	46,152 "	47,108 "	44,88 "

Werden die Resultate dieser Analysen, welche unter einander gut übereinstimmen (von einer genauen Uebereinstimmung kann nicht die Rede sein, da die verwendeten Cemente keine durchaus homogene Masse bildeten), nach den beim Abbinden entstandenen Verbindungen umgerechnet, so enthält der Cement:

	Cement a		Cement b	Cement c
	I. Analyse	II. Analyse		
Freie Kieselsäure . . . . .	42,23 %	43,15 %	43,10 %	41,74 %
Kohlensaurer Kalk . . . . .	18,97 "	22,45 "	14,80 "	33,27 "
Calciumhydroxyd . . . . .	33,45 "	28,59 "	32,89 "	19,45 "
Silicat: bestehend aus d. eigentlichen Silicat, der lösl. SiO <sub>2</sub> u. H <sub>2</sub> O . . . . .	4,63 "	5,77 "	9,80 "	4,86 "
	99,28 "	99,96 "	100,09 "	98,82 "

Der hohe Gehalt des Cementes b an Hydratwasser ist wohl daraus zu erklären, dass der zur Untersuchung verwendete Cement vorher bei 110° nicht genügend getrocknet ist, so dass ein Theil des freien Wassers mit als Hydratwasser bestimmt ist. In Folge dessen ist auch die Menge des Silicates für diesen Cement höher berechnet, als für die übrigen.

Um nun einem Einwande gegen die Richtigkeit dieser Untersuchungsmethoden zu begegnen, nämlich dem, dass sich der  $\text{CO}_2\text{Ca}$  des Cementes in Chlorammonium lösen soll, wobei sich  $\text{CO}_2(\text{NH}_4)_2$  und  $\text{CaCl}_2$  bilden müssen, während doch umgekehrt der Kalk aus seinen Lösungen durch  $\text{CO}_2(\text{NH}_4)_2$  ausgefällt wird, wurde noch eine Reihe von Versuchen gemacht, derart, dass auf reinen kohlensauen Kalk nebeneinander wässrige, alkoholische und ammoniakalische Salmiaklösung, theils in der Kälte, theils unter Erwärmen reagirten. Bei sämtlichen Versuchen zeigte sich, dass sich der kohlensauere Kalk vollständig im Chlorammonium auflöste.

Sodann wurde nach derselben Methode ein 5 Monate alter Kalkthonerdecement untersucht, der dargestellt war durch Vermischen von 1 Mol. bei 110° getrockneter Thonerde und 2 Mol.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Derselbe enthielt:

	Hydratwasser . . . .	18,58 %
	Calciumcarbonat . . . .	19,72 "
Mit $\text{Cl}(\text{NH}_4)$ extrahirt:	Freier Kalk . . . .	58,88 "
	Freie Thonerde . . . .	4,81 "
Rückstand von der Extraction:	Aluminat { Thonerde . . . .	1,49 "
	{ Kalk . . . .	0,90 "
	Verunreinigungen (Sand)	0,90 "
		99,68 %

Da die Analyse also auch bei einem Thonerdecemente zu befriedigenden Resultaten geführt hat, so habe ich auf dieselbe Art einen mehrere Jahre alten Portlandcement untersucht, und erhielt:

	Hydratwasser . . . .	9,29 %
	Lösliche $\text{SiO}_2$ . . . .	1,90 "
In $\text{Cl}(\text{NH}_4)$ gelöst:	Freie $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . .	5,47 "
	Freier Kalk . . . .	39,54 "
	Kohlensaurer Kalk . . . .	28,07 "

Rückstand von der $\text{Cl}(\text{NH}_4)$ Extraction:	Unlöslicher Rückstand	9,14 %	
		Thonerdekalk- silicat	Kieselsäure . . . . . 2,09 "
			Thonerde u. Eisen . . . . . 3,43 "
			Kalk . . . . . 1,80 "
	Alkalien u. Verlust . . . . . 4,27 "		
		100,00 %	

Die wichtigste Folgerung, welche sich aus den angegebenen Analysen ergibt, ist in dem Nachweise zu finden, dass von der grossen Menge der zur Herstellung des Cementes benutzten Substanzen nur ein geringer Procentsatz (im Durchschnitt der zwanzigste Theil) beim Abbinden chemisch thätig ist, denn die synthetischen Kieselsäure-Kalkcemente enthielten:

ca. 5 % Silicat,

die Thonerde-Kalkcemente:

ca. 2,5 % Aluminat,

und der Portlandcement:

ca. 7,5 % Silicat und Aluminat.

Diese Resultate werden auch theilweise durch die im Anfang dieser Zusammenstellung angeführten empirischen Mischversuche bestätigt, denn schon diese zeigten, dass die Menge des Kalkes um ein bedeutendes kleiner gemacht werden konnte, als nach den Analysen guter Portlandcemente zulässig ist, und dass die Proben trotzdem noch gut erhärteten. Die vorstehenden Versuche und Analysen liefern einen neuen Beweis dafür, dass von einer durch die ganze Cementmasse gehenden chemischen Neubildung während des Erhärtens keine Rede sein kann. Letzteres schliesse ich auch aus Folgendem: Wäre die Neubildung durch die Cementmasse, ihrem ganzen Bestande nach, vor sich gegangen, so müsste auch der Gehalt der Cemente an Hydratwasser stets derselbe sein, und dürfte nicht so schwanken, wie es die Resultate obiger Analysen zeigen. Es liegt also auf der Hand, dass die chemische Thätigkeit beim Erhärten der Cemente zwar von wesentlichem Einfluss ist, dass sie aber bedeutend zurücktritt hinter einen mechanischen Process; die Erhärtung beruht demnach nicht, wie so häufig einseitig angenommen wird auf einem rein chemischen Vorgange, oder allein auf

einem rein mechanischen, „sondern beide stehen in einem Verhältniss der gegenseitigen Abhängigkeit“; wird durch irgend welche Mittel der Fortgang des einen Processes gehindert, so hört auch der andere auf, und der Cement erhärtet nicht. Daraus ergiebt sich weiter, dass die Erhärtung hauptsächlich eine Verkittung ist, derart, dass sich das Kalkthonerdesilicat nur auf der Oberfläche der einzelnen Cementkörner bildet und diese zusammenhält. Durch diese Annahme erklärt sich auch die Thatsache, dass abgebundener Portlandcement, wenn er von neuem gebrannt und gepulvert wird, die Eigenschaft, zu erhärten, wiedererlangt, weil durch das Pulverisiren die inneren unangegriffenen Theile der Cementkörner freigelegt werden und nun neue Verbindungen eingehen können.

Fasst man also noch einmal alles das zusammen, was im Laufe dieser Arbeit als zur Erhärtung beitragend angegeben ist, so folgt:

1. Dass die Erhärtung abhängt:
  - a) von dem Wasserzusatz, der möglichst beschränkt und gleichmässig sein muss;
  - b) von der Dichte und möglichst innigen Mischung der Materialien;
  - c) von der Bildung von Calciumcarbonat.
2. Dass der Kalkgehalt zum Erhärten nur ein sehr geringer zu sein braucht.
3. Dass sämtliche drei Hauptbestandtheile des Cements,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO}$  chemisch thätig sind.
4. Dass die Thonerde das schnelle Abbinden, die Kieselsäure aber die nachhaltige Erhärtung bewirken.
5. Dass die chemische Neubildung nur auf einen geringen Theil der Masse, wohl nur mehr auf die Oberfläche der Massentheilchen beschränkt ist.
6. Dass die Alkalien keine wesentliche Bedingung zur Erhärtung sind.

Braunschweig, chem. techn. Laborat. des Polytechnic.

## Zur Kenntniss des Dehydromorphins (Oxydimorphin);

von

Dr. Jul. Donath.

In meiner demnächst erscheinenden Arbeit: „das Schicksal des Morphins im Organismus“<sup>1)</sup>, wo ich das Verschwinden des Morphins im Organismus nach subcutanen Injectionen bewiesen, habe ich gleichzeitig das Augenmerk auf die etwaige Bildung von Dehydromorphin gerichtet, welches aber daselbst gleichfalls nicht nachzuweisen ist. Bei dieser Gelegenheit habe ich über das ziemlich wenig gekannte Dehydromorphin einige Beobachtungen gesammelt, welche ich hier mittheilen möchte.

Diese Substanz wurde bekanntlich im Jahre 1832 von Pelletier bei Verarbeitung grosser Mengen levantinischen Opiums entdeckt und von ihm Oxymorphin genannt. Magendie<sup>2)</sup> fand es ziemlich wirkungslos auf den Organismus, was später von Kreis<sup>3)</sup> an dem von Nadler<sup>4)</sup> aus Morphin durch Kupferoxydammoniak erhaltenen Produkte bestätigt wurde, welches mit dem Oxymorphin offenbar identisch ist. Hesse<sup>5)</sup> lehrte später seine zweckmässigste Darstellung, erkannte die Beziehung zum Morphin, gab ihm die Formel  $C_{17}H_{19}NO_4$  und nannte es Pseudomorphin. Dieses hielt er für identisch mit der von Schützenberger aus salzsaurem Morphin und salpetrigsaurem Silberoxyd dargestellten Base. Nach Polstorff und Broockmann<sup>6)</sup> dagegen bildet sich sowohl bei der Schützenberger'schen Reaction als auch bei ihrer eleganten Methode mit rothem Blutlaugensalz in alkalischer Lösung, oder auch mit Kalium-

<sup>1)</sup> Dieselbe wurde der ungarischen Akademie der Wissenschaften am 15. März d. J. vorgelegt.

<sup>2)</sup> Reil, *Mat. med.* S. 527.

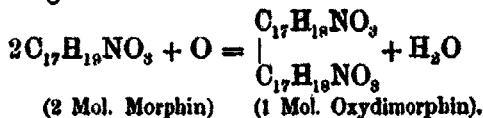
<sup>3)</sup> Hermann, *Experiment. Toxicologie* S. 371.

<sup>4)</sup> *Ann. Chem. Pharm.* 108, 346.

<sup>5)</sup> *Das.* 141, 87.

<sup>6)</sup> *Ber. Berl. chem. Ges.* 18, S. 86—93.

permanganat, oder durch Einwirkung atmosphärischen Sauerstoffs auf eine ammoniakalische Morphinlösung stets dieselbe Substanz, welche sie Oxydimorphin nennen, weil sie annehmen, dass hierbei 2 Mol. Morphin zusammenreten unter Abspaltung von 2 Atomen Wasserstoff, so dass also bei diesem Process nicht, wie Hesse meint, Sauerstoffaufnahme, sondern Wasserstoffabgabe stattfindet:



Die jüngsten Untersuchungen von Hesse<sup>1)</sup> führten aber zur einfacheren Formel  $C_{17}H_{17}NO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ , welche wohl als die wahrscheinlichste anzuführen ist. Nach dieser werden also aus 1 Mol. Morphin 2 At. Wasserstoff abgespalten, was bei der leichten Oxydirbarkeit des Morphins schon bei gewöhnlicher Temperatur wahrscheinlicher ist, als eine Condensation des Moleküls. Ich schlage demnach vor, statt der unpassenden Bezeichnung Pseudomorphin, welche wir mehr für Isomere gebrauchen, und der unrichtigen Benennung Oxydimorphin — weil ja keine Sauerstoffaufnahme stattfindet — den Namen Dehydromorphin, welcher sowohl der Polstorff'schen als auch der Hesse'schen Auffassung entspricht.

Zur Erkennung des Dehydromorphins habe ich die ursprünglich von A. Husemann<sup>2)</sup> für das Morphin angegebene Reaction folgendermassen rascher ausführbar gemacht:

Man übergiesst in einem Porcellanschälchen etwas Dehydromorphin mit etwa 8 Tropfen einer Schwefelsäure, welche auf 2 Vol. conc. Säure 1 Vol. Wasser enthält und erwärmt vorsichtig schwenkend auf einem Flämmchen, bis Schwefelsäuredämpfe sich zu entwickeln beginnen, wobei die ganze Flüssigkeit schön blaugrün wird. Verdünnt man vorsichtig mit Wasser, dann wird sie rosenroth, welche nun auf Zusatz von Oxydationsmitteln (1—2 Tropfen conc. Salpetersäure, oder 1 Tropfen einer Lösung von 1 Theil

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 17, (Ref.) S. 76.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. (1863) 128, 305—310.

Natriumnitrit auf 20 Theile Wasser, oder endlich 1 Tropfen einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron) prachtvoll tief violett gefärbt wird.

Morphin ebenso behandelt, wird beim Erhitzen mit reiner Schwefelsäure rosenroth und bald missfarbig bräunlich, beim Verdünnen mit Wasser wird es röthlich und durch die obigen Oxydationsmittel prächtig himbeerroth.

Folgende Reactionen hat das Dehydromorphin mit dem Morphin gemein: Es wird mit Eisenchlorid braungrün, mit conc. Salpetersäure blutroth, mit dem Fröhde'schen Reagens (molybdänsäurehaltige conc. Schwefelsäure) violett; auch reducirt es freie Jodsäure — wobei andere freie Säuren, insbesondere Salzsäure, streng zu vermeiden sind — und ist das frei gewordene Jod durch die schöne Violettfärbung des Chloroforms zu erkennen. Die 4 letzten Reactionen werden durch Salmiak stark beeinträchtigt, wesshalb auf eine sorgfältige Reinigung der Alkaloide zu achten ist.

Die Ausbeute nach der Polstorff'schen Ferridcyankaliummethode ist eine sehr befriedigende; sie beträgt unmittelbar 63% reines Dehydromorphin, und es lässt sich noch aus der vom Dehydromorphin abfiltrirten Lauge durch Versetzen mit Salzsäure, Eindampfen und Aufnehmen des Rückstandes in conc. Ammoniak noch eine beträchtliche Menge von Dehydromorphin gewinnen.

Bei 100° getrocknet, bräunt es sich etwas, ohne sich zu zersetzen.

Wie schon angedeutet, ist das Dehydromorphin dem Morphin sehr ähnlich. Es löst sich gleichfalls in ziemlicher Menge in heissem Amylalkohol; das Hydrochlorid ist in Wasser und Alkohol löslich, doch etwas schwerer, als Morphin. Das Acetat ist in heissem Alkohol beträchtlich löslich. Eine einprocentige wässrige Lösung von salzsaurem Dehydromorphin dissociirt sich nach einiger Zeit, indem es ein weisses Krystallpulver fallen lässt, welches weder auf Zusatz von Wasser noch beim Kochen sich löst, wohl aber durch etwas Salzsäure. Auch salzsaures Morphin dissociirt sich, jedoch langsamer.

In einer 1%igen Lösung von salzsaurem Dehydro-

## 562 Donath: Zur Kenntn. d. Dehydromorphins (Oxydim.).

morphin erzeugen die allgemeinen Alkaloidreagentien: Jodkalium, Kaliumbichromat, Pikrinsäure, Platin-, Gold-, Quecksilberchlorid, Phosphormolybdänsäure und Kaliumquecksilberjodid Niederschläge. Conc. Cyankaliumlösung fällt weiss. Gerbsäure fällt eine solche Lösung nicht.

Die spezifische Drehung des wasserfreien salzsauren Dehydromorphins  $C_{17}H_{17}NO_3, HCl$  beträgt bei  $24^\circ$ :

$$[\alpha]_D = \frac{100\alpha}{l p d} = \frac{100 \times 1.97}{2 \times 0.9509 \times 1.0044} = -108.13^\circ,$$

wo  $\alpha$  den bei Natriumlicht beobachteten Drehungswinkel,

$l$  die Länge der Röhre in Decimetern,

$p$  den Gehalt an activer Substanz in 100 Gewichtstheilen Lösung, und

$d$  das spec. Gewicht der activen Flüssigkeit bei  $24^\circ$  bezogen auf Wasser von  $4^\circ$  bedeutet.

Das krystallisirte salzsaure Morphin  $C_{17}H_{19}NO_3, HCl + 3H_2O$  zeigt nach Hesse (Ann. d. Chem. u. Pharm. 176, 190) bei 1 Grm. Substanz in 100 Cem. wässriger Lösung bei  $15^\circ$  die spec. Drehung  $[\alpha]_D = -99.53^\circ$ .

Zur Berechnung des Polarisationsvermögens des ursprünglichen, nicht gelösten Dehydromorphins eignet sich das schwer lösliche Hydrochlorid nicht, weil dazu die spezifischen Drehungen von mindestens 8 Lösungen nothwendig sind mit möglichst weit auseinander liegendem Gehalt an activer Substanz. Dies wäre eher an der alkalischen Lösung durchführbar.

Das Dehydromorphin, in Mengen von 0,5—1,5 Grm. angewendet, konnte weder durch Natriumamalgam in alkalischer, noch durch Zink oder Zinn in salzsaurer Lösung zu Morphin reducirt werden. Das Dehydromorphin scheint jedoch dabei eine Veränderung zu erleiden.

Budapest, chem. Laborat. von Prof. Leo Liebermann.



## Zwei Morphinreactionen;

von

Dr. J. Donath.

Bei meinen Versuchen, unterscheidende Reactionen für Morphin und Dehydromorphin zu finden, fand ich folgende Morphinreactionen.

Die erste ist eine Ergänzung der Tattersall'schen Reaction<sup>1)</sup> mittelst Schwefelsäure und Kaliumarseniat.

Fein zerriebenes Morphin (etwa 1 Mgm.) wird im Porcellanschälchen mit 8 Tropfen conc. Schwefelsäure innig verrührt, ein kleines Körnchen Kaliumarseniat zugefügt und damit verrieben. Erhitzt man unter Umschwenken auf einem Flämmchen bis zum beginnenden Entweichen von Säuredämpfen, dann entsteht eine schöne blauviolette Färbung, die bei weiterem Erwärmen dunkel braunroth wird. Beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser entsteht eine röthliche Färbung, welche bei weiterem Wasserzusatz grün wird. Gießt man diese Flüssigkeit in eine Eprouvette, fügt Chloroform hinzu und schüttelt, dann färbt sich letzteres prächtig violett. Ebenso färbt sich Aether schön violettroth, während die darunter befindliche Flüssigkeit braun ist.

Dehydromorphin dagegen wird beim Verreiben mit Schwefelsäure und Kaliumarseniat schmutzig grün, beim Erwärmen braun und nach dem Verdünnen mit Wasser intensiv grün. Doch giebt diese Lösung an Chloroform keinen Farbstoff ab.

Die zweite Reaction auf Morphin geschieht mit Schwefelsäure und Kaliumchlorat<sup>2)</sup> und ist der Eisenchloridreaction ähnlich.

Etwas Morphin mit ungefähr 8 Tropfen conc. Schwefelsäure verrieben, wird auf Zusatz eines Tropfens einer Lösung

<sup>1)</sup> Chem. News 41, 63.

<sup>2)</sup> Dieses Reagens wurde von Vitali (Ber. chem. Ges. 14, Ref. S. 1583) in einer anderen Weise angewendet.

564 Thomsen: Ueb. d. Verbrennungswärme des Benzols.

von 1 Thl. Kaliumchlorat auf 50 Theile conc. Schwefelsäure in der Kälte schön grasgrün, welche Farbe sich lange hält. Am Rande der Flüssigkeit zeigt sich eine schwach rosenrothe Färbung.

Dehydromorphin wird unter denselben Umständen braungrün.

Budapest, chem. Laborat. von Prof. Leo Liebermann.

## Ueber die Verbrennungswärme des Benzols;

von

Julius Thomsen.

In diesem Journal Bd. 33 Seite 241 ff. hat Herr F. Stohmann einige Versuche über die Verbrennungswärme des Benzols mitgetheilt, aus denen er einen beträchtlich niedrigeren Werth als den in meinen „Thermochemischen Untersuchungen“ 4. Bd. Seite 59 ff. gegebenen ableitet.

Die Methode Stohmann's ist aber mit mehreren Fehlerquellen behaftet, die auf das Resultat einen beträchtlichen Einfluss ausüben können.

Herr Stohmann benutzt zur Messung der Verbrennungswärme den von Louguinine beschriebenen Apparat, welcher wesentlich mit dem vorher von Favre und Silbermann benutzten zusammenfällt. Der zu verbrennende Körper befindet sich in einem Glaslämpchen mit Asbestdocht, das brennend von oben in die Verbrennungskammer des Calorimeters hinein gebracht wird. Das calorimetrische Gefäss ist, mit mehreren Cylindern umgeben, in einen grossen Wasserbehälter eingetaucht, um gegen den Einfluss der Temperatur der äusseren Luft geschützt zu sein, während Favre und Silbermann bekanntlich die Isolation durch Umhüllung des Gefässes mit schlechten Wärmeleitern zu erreichen suchten. Als Fehlerquellen dieser Methode sind die folgenden besonders zu besprechen.

### 1. Die grosse Dauer des Verbrennungsversuches.

Beim Beginn des Verbrennungsversuches wird das brennende

Lämpchen in's Calorimeter eingetaucht, und der Versuch dauert so lange, bis die Flamme erlischt.

In den Versuchen mit flüssigem Benzol dauerte die Verbrennung durchschnittlich 50 Minuten, für einen Versuch steigt sie bis auf 78 Minuten! In den Versuchen mit vergastem Benzol ist die mittlere Dauer der Verbrennung 37 Minuten. (Die Dauer meiner Verbrennungsversuche ist durchschnittlich 11 Minuten.)

Der Verbrennungsversuch dauert demnach  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{5}{4}$  Stunden; in diesem langen Zeitraume steigt die Temperatur des Calorimeters durch die Wärme der Verbrennung; aber gleichzeitig findet eine Reaction zwischen dem Calorimeter und der Umgebung statt, so dass ersteres anfangs Wärme aus der Umgebung aufnimmt, später aber Wärme an dieselbe abgibt. Die Grösse dieser Wirkung zwischen dem Calorimeter und der Umgebung wird während der langen Zeitdauer des Versuches von  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{5}{4}$  Stunden einen recht beträchtlichen Werth erreichen können, und wenn derselbe sich nicht hinlänglich genau berechnen lässt, so kann die aus den Versuchen abgeleitete Verbrennungswärme sehr fehlerhaft werden. Die Grundlage für die Berechnung des äusseren Einflusses bilden bekanntlich einige Beobachtungen des Ganges des Thermometers vor und nach dem Verbrennungsversuche, aber je länger der Versuch dauert, desto unsicherer wird die aus den genannten Beobachtungen abgeleitete Berichtigung der beobachteten Temperaturerhöhung des Calorimeters.

Es ist deshalb eine Hauptregel für derartige calorimetrische Versuche, die Dauer derselben so sehr wie möglich zu verkürzen; Verbrennungsversuche, die halbe bis ganze Stunden hindurch dauern, werden nie genaue Resultate geben können, und vor allem nicht, wenn, wie in den Versuchen von Herrn Stohmann, die Bedingungen für eine angenäherte Berechnung des äusseren Einflusses höchst ungünstig sind. Die Temperatur des Calorimeters wächst nämlich während der Verbrennung nicht der Zeit proportional, und dieses ist die zweite Fehlerquelle in den Versuchen mit flüssigem Benzol.

2. Die Art der Verbrennung. Wenn das Lämpchen mit dem brennenden Benzol in's Calorimeter eingesteckt

worden ist, so ist anfangs die Verbrennung lebhaft, sie nimmt aber allmählich ab und verlöscht schliesslich. Die Temperatur des Calorimeters wächst deshalb anfangs stark, die Erhöhung derselben wird aber für jedes Zeitintervall geringer und zuletzt = Null. Aus den l. c. Seite 254—255 gegebenen Einzelheiten eines Versuches, in welchem die Verbrennung etwa 56 Minuten dauerte, war die Temperaturerhöhung für jede 11 Minuten 70—64—58—52—33 Einheiten der Thermometerskala, in dem ersten Intervall folglich mehr als doppelt so stark, als in dem letzten. Die Unsicherheit, welche die Berechnung des äusseren Einflusses stets darbietet, wächst aber in hohem Grade, wenn die durch die Verbrennung hervorgebrachte Temperaturerhöhung des Calorimeters nicht den Zeitintervallen proportional wird. Deshalb ist es eine Hauptregel für calorimetrische Verbrennungsversuche, möglichst genau darauf zu achten, dass die Verbrennung constant wird, so dass die Temperaturerhöhung den Zeitintervallen proportional wird. Je länger der Versuch dauert, desto grösser wird denn auch die Unsicherheit in der Berechnung des äusseren Einflusses. Ob es Herrn Stohmann gelungen ist, in den Versuchen mit vergastem Benzol eine constante Verbrennung zu erreichen, kann aus den Versuchen nicht erkannt werden.

3. Der Wasserwerth des Calorimeters kann in dem von Herrn Stohmann benutzten Calorimeter nicht genau bestimmt werden. Bekanntlich ist das calorimetrische Gefäss, mit Metallschirmen umschlossen, in einen grösseren Wasserbehälter eingesteckt; welchen Antheil diese Metallschirme an dem Wasserwerth des Calorimeters ausmachen, lässt sich nicht genau vorausbestimmen, und sehr wahrscheinlich ändert derselbe sich auch mit der Dauer des Versuches. Als ich meine Verbrennungsversuche über die organischen Körper vorbereitete und verschiedene Zusammenstellungen des Apparates versuchte, war auch die von Herrn Stohmann benutzte Gegenstand meiner Prüfung; ich kam aber bald zu dem Resultate, dass diese Umhüllung des calorimetrischen Gefässes den Wasserwerth vermehrte, und dass der Einfluss des Temperaturunterschiedes des äusseren

Wasserbehälters und des calorimetrischen Gefässes sich verschieden herausstellte, je nachdem die Temperaturerhöhung des letzteren langsamer oder schneller hervorgebracht wurde. Die Ursache dieser Erscheinung ist natürlich Abkühlung oder Erwärmung der das calorimetrische Gefäss umgebenden, zwischen den Cylindern eingeschlossenen Luft, welche nie derjenigen des äusseren Wasserbehälters gleich wird, und es fehlt dann die Grundlage für eine Berechnung des Einflusses. Ich verliess deshalb sofort diese Zusammenstellung und stellte mein calorimetrisches Gefäss in der freien Luft des Arbeitszimmers auf, nur durch einen oben und unten offenen Ebonitschirm gegen die Strahlung des Beobachters geschützt. Da die Temperatur meines Arbeitsraumes (vgl. Thermochemische Untersuchungen Bd. 1 Seite 28 ff.) sich während der Arbeitszeit auf Zehntelgrade constant erhielt, so sind in meinen Versuchen die Bedingungen so günstig wie möglich für eine Berechnung des Einflusses der Umgebung auf's Calorimeter, und der Wasserwerth des Calorimeters wird nicht von Umhüllungen des Calorimeters beeinflusst. —

Die besprochenen Fehlerquellen der Stohmann'schen Versuche sind demnach folgende: Die Dauer der Verbrennungsversuche ist so beträchtlich ( $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunden), dass der Einfluss der Umgebung auf die Temperaturerhöhung des Calorimeters einen beträchtlichen Werth erreichen kann. Für die Berechnung dieses Einflusses fehlt eine hinlänglich zuverlässige Grundlage, theils weil die Umhüllung des Calorimeters einen unbekanntem Einfluss ausübt, theils aber auch weil die Verbrennung nicht constant ist, so dass die Temperatur des Calorimeters anfangs schnell, später aber langsam erhöht wird. Schliesslich ist sehr wahrscheinlich in dem von Herrn Stohmann angewandten Apparate der zu benutzende Wasserwerth grösser als der *à priori* abgeleitete. Dass diese Umstände einen Einfluss auf die Genauigkeit der Resultate ausüben, ist jedenfalls zweifellos, und werden sie wohl bei gleichförmiger Durchführung der Versuche einen constanten Fehler herbeiführen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Mai 1886.

## Entgegnung zu vorstehender Abhandlung des Herrn Thomsen;

von

F. Stohmann.

In meiner Arbeit über den Wärmewerth des Benzols<sup>1)</sup> habe ich darauf hingewiesen, dass die mangelnde Uebereinstimmung, welche sich in Thomsen's Untersuchungen des Benzols findet, wahrscheinlich nicht auf einer Unreinheit des 1882 verwandten Materiales, wie von ihm behauptet, sondern auf Abweichungen in der Untersuchungsmethode zurückzuführen sei. Die Reinheit des 1882 benutzten Benzols ist um so weniger zu bezweifeln, da Thomsen in der Beschreibung der Versuche<sup>2)</sup> ganz besonders die Sorgfalt betont, mit welcher er diesmal für die Beschaffung eines absolut chemisch reinen Präparates gesorgt habe. Dazu kommt, dass die Resultate, welche bei der Verbrennung dieses Präparates erzielt wurden, genau mit den Zahlen, welche ich mit meinen Mitarbeitern, den Herren Dr. Rodatz und Herzberg, sowohl bei der Verbrennung von flüssigem, wie auch von dampfförmigem Benzol erhalten habe, zusammenfallen, und auch genügende Uebereinstimmung mit den von Berthelot, bei der Explosion von Benzoldampf mit Sauerstoff gewonnenen Werthen ergeben, während sie von den Zahlen, welche Thomsen 1880<sup>3)</sup> und 1885<sup>4)</sup> publicirt hat, weit abweichen. Die Abweichungen in der Untersuchungsmethode Thomsen's beruhen, soweit man dieselben aus seinen Mittheilungen beurtheilen kann, darin, dass 1882 das Benzol ohne Erwärmung in einem Luftstrom vergaset wurde, während sowohl im Jahre 1880, wie auch 1885 eine künstliche Erwärmung dabei zu Hülfe genommen wurde. Es liegt daher die Vermuthung sehr nahe, dass die auffällige hohen Zahlen dieser letzten

<sup>1)</sup> Dies Journ. [2] 83, 241.

<sup>2)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 15, 328.

<sup>3)</sup> Das. 13, 1806.

<sup>4)</sup> Thermochemische Untersuchungen 4, 59.

Versuchsreihen mit einer Uebertragung von Wärme von der Wärmequelle auf das gegen solche Einflüsse nicht geschützte Calorimeter im Zusammenhang stehen.

Diese von mir ausgesprochene Vermuthung widerlegt Herr Thomsen in vorstehender Abhandlung nicht, bestätigt sie daher durch sein Stillschweigen. Dagegen gefällt er sich darin, der von mir angewandten Methode Mängel anzudichten und damit meine Zahlen zu discreditiren.

Zum Glück ist die Entgegnung mir leicht gemacht.

Als erster Fehler wird mir die lange Dauer des Verbrennungsversuches vorgehalten.

Bei der angewandten Methode hat man die Regelung der Versuchsdauer ganz in seiner Gewalt. Je nachdem man mehr oder weniger Substanz verwendet, dauert die Verbrennung kürzere oder längere Zeit. Um den Einfluss, welchen die kürzere oder längere Versuchsdauer auf das Resultat ausüben kann, zu erforschen, sind absichtlich die Versuche unter möglichst verschiedenen Bedingungen ausgeführt worden, derart dass ihre Dauer zwischen 25 und 78 Minuten variierte (vergl. Tabelle S. 259). Würde das Resultat auf eine irgendwie nennenswerthe Weise durch die Zeitdauer der Verbrennung modificirt, so müsste sich eine Proportionalität zwischen der Dauer und dem gefundenen Wärmewerth ergeben. Ob dies der Fall ist, erweisen folgende Zahlen, welche nach der Dauer des Versuchs geordnet sind:

Versuch Nr.	Dauer Minuten	Gefunden Wärmewerth
6.	25	9969 cal.
1.	39	9996 „
2.	39	9976 „
7.	55	10041 „
4.	56	9949 „
5.	58	10089 „
3.	78	10012 „

Diese Zahlen zeigen auf das deutlichste, dass ein Zusammenhang zwischen der Dauer des Versuchs und den

gefundenen Zahlen durchaus nicht besteht, und damit ist dieser Einwurf des Herrn Thomsen erledigt.

Der erhobene Vorwurf trifft aber nicht meine Versuche, sondern ganz allgemein die von allen Forschern bislang angewandte Methode. Für die Methode als solche will ich mich durchaus nicht begeistern und würde sie gern verlassen, wenn eine bessere vorhanden wäre. Ich bediene mich derselben auch nur in solchen Fällen, wo, wegen der flüchtigen Beschaffenheit der Substanz, die Verbrennung mit Kaliumchlorat, die im allgemeinen übereinstimmendere Resultate giebt, ausgeschlossen ist. Als eine Verbesserung vermag ich aber, aus unten anzugebenden Gründen, Herrn Thomsen's Verfahren nicht zu erkennen. Die Mängel der Methode bestehen in der relativ grossen Abweichung, welche die Einzelbestimmungen unter einander und vom Mittelwerthe ergeben. Die grösste Abweichung bei diesen sieben Versuchen beträgt 92 cal., die Abweichungen vom Mittel + 44 und - 48 cal. Um diese Abweichungen thunlichst unschädlich zu machen, ist eine grosse Anzahl von Einzelbestimmungen ausgeführt. Ausser jenen sieben Versuchen mit flüssigem Benzol sind noch zwölf Bestimmungen mit dampfförmigem gemacht worden, und aus dem völlig übereinstimmenden Mittel dieser beiden Versuchsreihen, also aus 19 Einzelbestimmungen des Wärmewerthes, ist erst die Verbrennungswärme des Benzols abgeleitet.<sup>1)</sup>

Als zweiten Vorwurf hebt Herr Thomsen die Art der Verbrennung hervor und behauptet, dieselbe verlief höchst unregelmässig, was er durch fünf Zahlen, von denen die beiden letzten falsch, resp. falsch interpretirt sind, zu beweisen sucht. Herr Thomsen theilt ganz willkürlich den des Beispiels wegen detaillirt beschriebenen Versuch (S. 254) in fünf gleiche Abschnitte von je 11 Minuten und behauptet, das Thermometer sei in diesen fünf Abschnitten um 70 — 64 — 58 — 52 — 33 Einheiten gestiegen. Zunächst ist,

---

<sup>1)</sup> Ob Herr Thomsen nach wissenschaftlichem Sprachgebrauch berechtigt ist, zwei zusammengehörige Reihen von 19 Einzelbeobachtungen als „einige Versuche“ zu bezeichnen, ist fraglich.



wie man sich aus den von mir gegebenen Zahlen überzeugen kann, die Zahl 52 falsch, sie muss 57 heissen, und ferner kann die Zahl 88 nicht in Rechnung gestellt werden, da die Flamme des brennenden Benzols erlosch, als das Thermometer den Theilstrich 480 erreicht hatte, was nach Ablauf der sechsten Minute dieser letzten Periode erfolgte. Vergleicht man die gegebenen Zahlen, so findet man, dass die Verbrennung in der letzten Periode des Versuchs genau mit derselben Energie verlief, wie in der vorhergehenden und wie in der dritten Periode. Richtig ist dagegen, dass die Verbrennung in der ersten und zweiten Periode um etwas lebhafter war, als in den folgenden. Die dieses ausdrückenden Zahlen treten sehr scharf hervor, weil die Theilstriche meines Thermometers sehr kleine Werthe repräsentiren, — 100 derselben sind =  $1,3632^{\circ}$  C. (Vergl. S. 247). Reducirt man die Theilstriche des Thermometers auf Grade, so ergibt sich ein Ansteigen

in der ersten Periode von 11 Minuten um  $0,958^{\circ}$  C.

„ „ zweiten „ „ „ „ „  $0,872$  „

„ „ dritten „ „ „ „ „  $0,791$  „

„ „ vierten „ „ „ „ „  $0,777$  „

und ebenso bis zum Erlöschen der Flamme.

Die Ungleichartigkeit der Verbrennung ist daher weit weniger erheblich, als sie Herr Thomsen macht. Die Temperaturerhöhung des Calorimeters ist nicht, wie Herr Thomsen behauptet, während der ersten Periode doppelt so hoch als in der letzten, sondern sie verhält sich in den beiden Perioden wie  $0,958 : 0,777$ .

Herr Thomsen übersieht ferner, dass durch die Anwendung der Regnault-Pfaunderschen Methode zur Ermittlung der Correctionszahl  $\Sigma \Delta t$  diesem Rechnung getragen wird, und dass die ganze Methode der Ermittlung der Correctionszahl gerade für eine nicht gleichmässig fortschreitende Veränderung der Temperatur des Calorimeters von Regnault erdacht worden ist<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Für die Ermittlung der Correctionszahl machen wir auch nicht, wie Herr Thomsen behauptet, „einige“ Beobachtungen des

Aber der Einwurf des Herrn Thomsen ist auch auf eine andere Weise zu widerlegen. Die Verbrennung des in einem Luftstrom verdampften Benzols verläuft, vom Moment der Einführung der Flamme in die Verbrennungskammer bis zum Moment, wo der die Luft zuführende Hahn geschlossen wird, völlig gleichmässig, sobald nur für unveränderten Druck während der Zuleitung der Luft gesorgt wird. Dass eine derartig auf der Hand liegende Vorsichtsmassregel nicht verabsäumt wurde, braucht wohl nicht besonders erwähnt zu werden. Der gerügte Fehler kann daher in dieser Versuchsreihe nicht gemacht sein. Da aber beide Versuchsreihen genau zu demselben Resultate führen, so hat die etwas verschiedene Verbrennungsintensität in der ersten Versuchsreihe ebenfalls keinen Fehler hervorgerufen.

Drittens soll der Wasserwerth meines Calorimeters durch die Umhüllungen beeinflusst werden und überhaupt nicht genau bestimmbar sein. Um diese Behauptung aufstellen zu können, müsste Herr Thomsen mein Calorimeter kennen, da hierbei doch die Anordnung, das Material, die Beschaffenheit der einzelnen Theile sehr in Betracht kommen. Allein Herr Thomsen hat die Fähigkeit, über eine Sache zu urtheilen und abzusprechen, ohne etwas Weiteres, als aus ganz allgemein gehaltenen Andeutungen abzuleitendes, davon zu wissen. Da ich eine Zeichnung meines Calorimeters noch nicht habe anfertigen lassen können, so will ich hier nur die nöthigen Angaben machen, aus welchen sich die in Anwendung gebrachten Vorsichtsmassregeln ergeben werden.

Mein Calorimeter besteht aus

1) einem grossen, auswendig polirten Kupfergefäss von 370 Mm. Durchmesser und 430 Mm. Höhe; in diesem hängt in einem Abstände von 80 Mm. vom Boden

---

Ganges des Thermometers vor und nach dem Versuch, sondern stellen soviel, von Minute zu Minute sich folgende, Beobachtungen an, wie für den jedesmaligen Zweck erforderlich sind. In dem speciell beschriebenen Versuch finden sich zehn Beobachtungen als Vorversuch und zehn Beobachtungen als Nachversuch verzeichnet.

2) ein kupferner, an der den inneren Gefässen zugewandten Fläche versilberter und daselbst fein polirter, unten geschlossener Cylinder von 220 Mm. Durchmesser und 350 Mm. Höhe; der Rand desselben legt sich in einer horizontalen Ebene auf den Rand des äusseren Cylinders und ist mit diesem durch Klemmen fest verbunden.

Der Raum zwischen diesen beiden Cylindern ist mit einigen dreissig Litern Wasser gefüllt, dessen Wärme vor jedem Versuch durch Zugabe von warmem oder kaltem Wasser nach der Temperatur der umgebenden Luft geregelt wird. Auch ist hier eine Mischvorrichtung vorhanden, durch welche eine Durchmischung des Wassers leicht erreicht wird.

Auf dem Boden dieses Innencylinders befindet sich ein aus drei kleinen Ebonitklötzchen, die durch Glasstäbe unter einander verbunden sind, gebildeter Träger von 27 Mm. Höhe. Auf diesem ruht, mit einer Auflage von 2 Mm.

3) ein aus ganz dünnem, beiderseitig versilbertem Kupferblech bestehender, unten geschlossener Cylinder von 162 Mm. Durchmesser und 318 Mm. Höhe. Der Boden dieses Cylinders dient als Unterlage für einen Träger von gleichem Material und von gleicher Höhe wie in dem vorigen, und auf diesem ruht endlich

4) das eigentliche Calorimetergefäss, ein beiderseitig versilberter Cylinder von 110 Mm. Durchmesser und 277 Mm. Höhe. Der Innenraum zwischen 2, 3 und 4 sowie die obere Oeffnung des Calorimetergefässes ist durch eine aus zwei Hälften bestehende, mit den erforderlichen Aussohnitten versehene, dünne Ebonitplatte abgeschlossen.

Die umgebenden Gefässe können auf das Calorimetergefäss nur einwirken durch Wärmeleitung oder Strahlung. Um letztere, so weit dies überhaupt möglich ist, unschädlich zu machen, sind alle in Betracht kommenden Flächen versilbert und werden mit Sorgfalt blank erhalten. Um eine Wärmeleitung auszuschliessen, ist, nach Berthelot's Vorgang, der schlechteste Wärmeleiter, welcher in der Natur vorkommt, die Luft, gewählt. Diese trennt, in einer ring-

förmigen Schicht von 55 Mm. Weite, am Boden von 54 Mm. Höhe, das Calorimetergefäß von dem Wassermantel, und diese Luftmasse ist noch durch den Oylinder 3 getheilt.

Bei diesen Dimensionen und bei dieser Construction ist sicher für eine Isolirung gesorgt. Jedenfalls auf eine viel bessere Weise, als bei dem Calorimeter von Favre und Silbermann. Ueber die Beschaffenheit dieses letzteren kann ich genau urtheilen, da ich mich leider habe verleiten lassen, dasselbe von Salleron in Paris in seiner Originalform zu beziehen. Bei diesem Apparat beträgt der Abstand der Mantelfläche des Innengefäßes von dem Wasserbehälter 22 Mm., bei dem meinigen dagegen 55 mm. Dort ist dieser Raum mit Schwanenzpelz ausgefüllt. Diese Füllung ruft aber gerade den von Herrn Thomsen gerügten Uebelstand hervor. Diese Umhüllung wirkt Temperatur verändernd auf das Calorimetergefäß und macht scharfe Bestimmungen des Wasserwerthes unmöglich. Ich habe dieses längst erkannt (Vergl. Landw. Jahrbücher 1884, 527, 530) und habe deshalb die Umhüllung mit schlechten Wärmeleitern, welche ich meinen älteren Instrumenten gegeben hatte, beseitigt und habe sie durch den von Berthelot empfohlenen Luft- und Wassermantel ersetzt.

Ich pflege mich aber nicht auf meine blossen Anordnungen, so sorgfältig sie auch erwogen sind, zu verlassen, sondern habe die Gewohnheit, dieselben durch das Experiment zu prüfen. So ist es auch hier geschehen. Der Wasserwerth des Apparates ist einmal nach der specifischen Wärme seiner Bestandtheile bestimmt (S. 242). Die Rechnung ergab dafür 64,73 Grm. Wasser. Ferner wurde aber auch derselbe Werth nach der Mischungsmethode ermittelt, und dabei wurde in einem Versuch 64,7, in dem anderen 67,2 Grm. gefunden (S. 243).

Wenn die umgebenden Gefässe, wie Herr Thomsen behauptet, einen Einfluss auf das Calorimetergefäß, oder auf den Wasserwerth desselben, ausübten, so hätte die Mischungsmethode nothwendiger Weise zu einem anderen Resultate führen müssen, als die Rechnung. Da dieses aber

nicht geschehen ist, so ist damit auch der dritte und letzte Einwand des Herrn Thomsen widerlegt.

Es verbleibt mir jetzt noch darzulegen, wesshalb ich bei der Construction meines Calorimeters den von Berthelot aufgestellten Principien gefolgt bin und nicht den seit 1882 bekannten Brenner des Herrn Thomsen<sup>1)</sup> verwende. Ein Brenner, mit welchem man eine ganz gleichmässig brennende Flamme erzeugen kann, in welchem man beliebig grosse Mengen von Substanz verbrennen kann, in welchem man vor jeder Russbildung geschützt ist, besitzt gegenüber dem von Berthelot, Louguine und mir verwandten Glaslämpchen so grosse Vorzüge, dass man mit Blindheit geschlagen sein müsste, wenn man sich desselben nicht bedienen wollte. Man muss die Schwierigkeiten, welche ich in meiner früheren Arbeit nur angedeutet habe, selbst durchlebt haben, um die Freude ermessen zu können, welche ein Apparat, der Obiges leistet, aber sonst keine Schattenseiten besitzt, hervorrufen würde. Gäbe es eine Vorrichtung, durch welche man Wärme ausschliesslich auf die zu erwärmende Substanz übertragen könnte, und fände sich eine solche an dem Thomsen'schen Universalbrenner, so wäre derselbe das vollkommenste Instrument, welches für thermochemische Zwecke erfunden werden könnte. Leider besitzen wir eine solche Vorrichtung nicht. Von der zugeführten Wärme zerstreut sich vielmehr immer ein sehr grosser Theil durch Leitung und Strahlung. Vor diesen, von dem Universalbrenner ausgehenden, Wärmestrahlen ist Herrn Thomsen's Calorimeter nicht geschützt, es wird von den Wärmestrahlen seines Brenners getroffen und wird daher zu hohe Zahlen liefern, Zahlen, deren Höhe im Verhältniss zu der im Brenner zugeführten Menge von Wärme stehen muss, und die sich bei hoch siedenden Substanzen, wie z. B. beim Phenol, welches bis auf  $116^{\circ}$  erhitzt wurde<sup>2)</sup>, in recht erheblichem Masse fühlbar machen wird. Da es aber der

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 15, 2999.

<sup>2)</sup> Thermochemische Untersuchungen 4, 171.

576 Stohmann: Entg. z. vorst. Abh. d. Hrn. Thomsen.

erste Grundsatz bei der Construction der zu Wärmemessungen dienenden Apparate sein muss, jede Zufuhr von Wärme, die nicht zu dem im Apparate verlaufenden Process gehört, streng auszuschliessen, — so kann Herrn Thomsen's Apparat meinen Anforderungen nicht genügen.

Leipzig, im Mai 1886.

### Berichtigungen zu Band 33.

- Seite 57, Zeile 7 v. o. von Panaotović fällt weg.  
„ 86, „ 11 v. o. lies Ammelius statt Ammelids.  
„ 87, „ 11 v. u. „ Cyanursäure statt Cyansäure.  
„ 87, „ 10 v. u. „ Methylamidodiperchlormethylcyanidin statt Methylamidodiperchlorkyanidin.  
„ 190, letzte Zeile der Note 2, fällt das Wort nicht fort.  
„ 192, Zeile 16 v. o. lies durch Zusammenreiben von Schwefelharstoff und Jod statt durch Zusammenreiben der beiden obigen Verbindungen.  
„ 485, „ 18 v. o. lies bisher statt beiden.  
„ 486, „ 20 v. o. „ H. Tedin statt H. Thadèn.



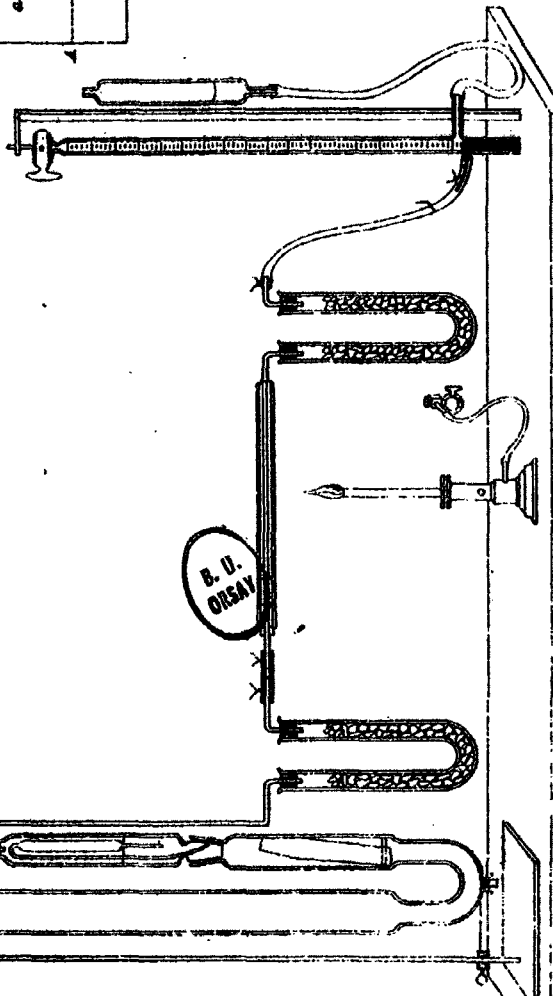
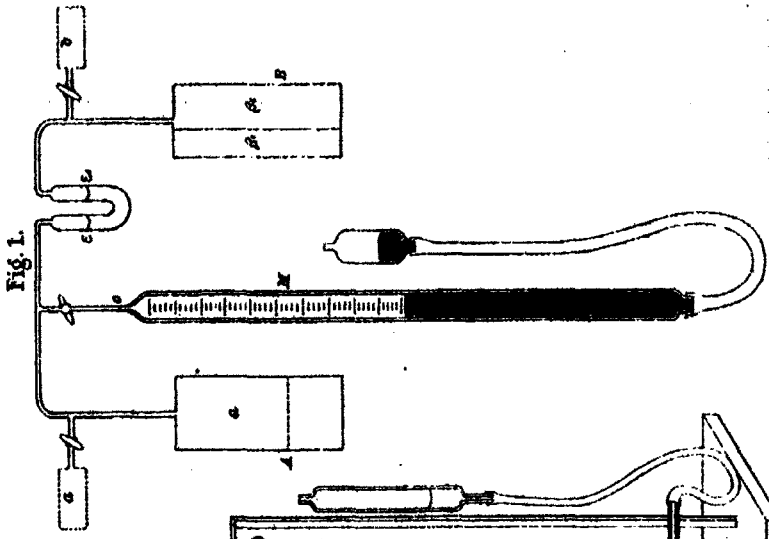


Fig. 2.

B. U.  
ORSAI



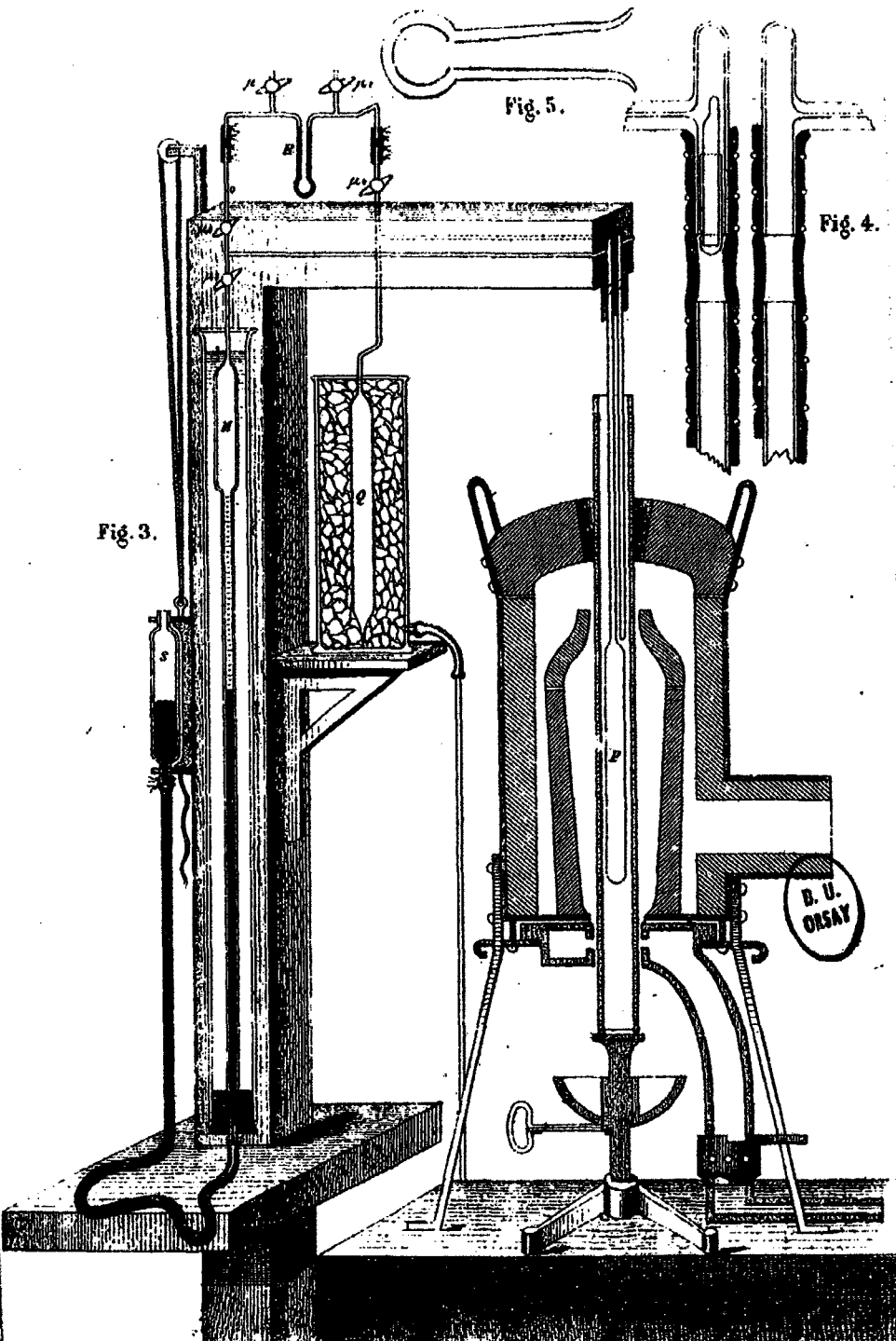


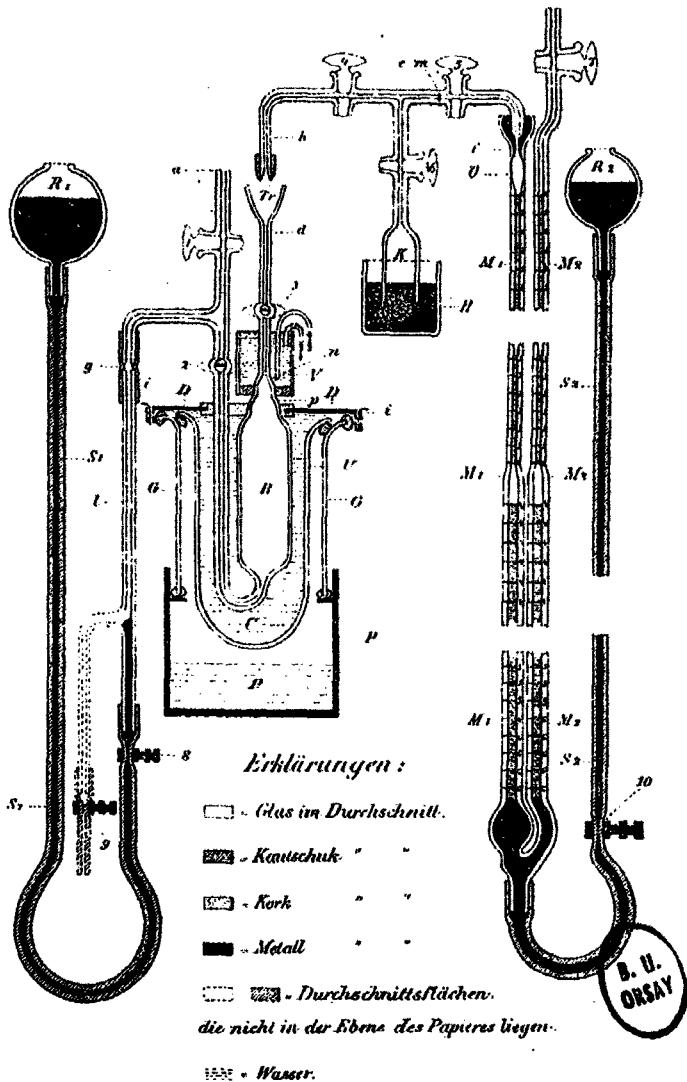
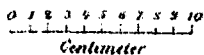
Fig. 3.

Fig. 5.

Fig. 4.

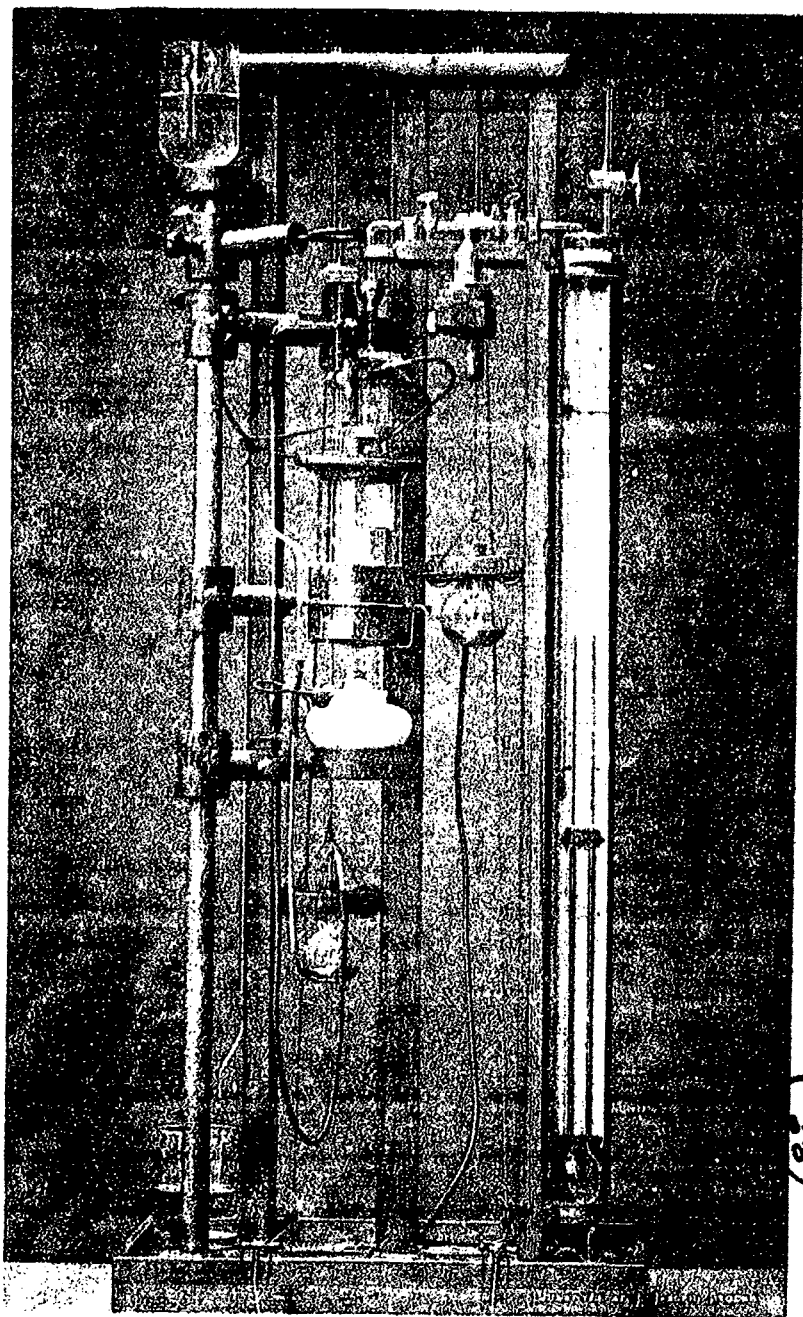
B. U. ORSAY





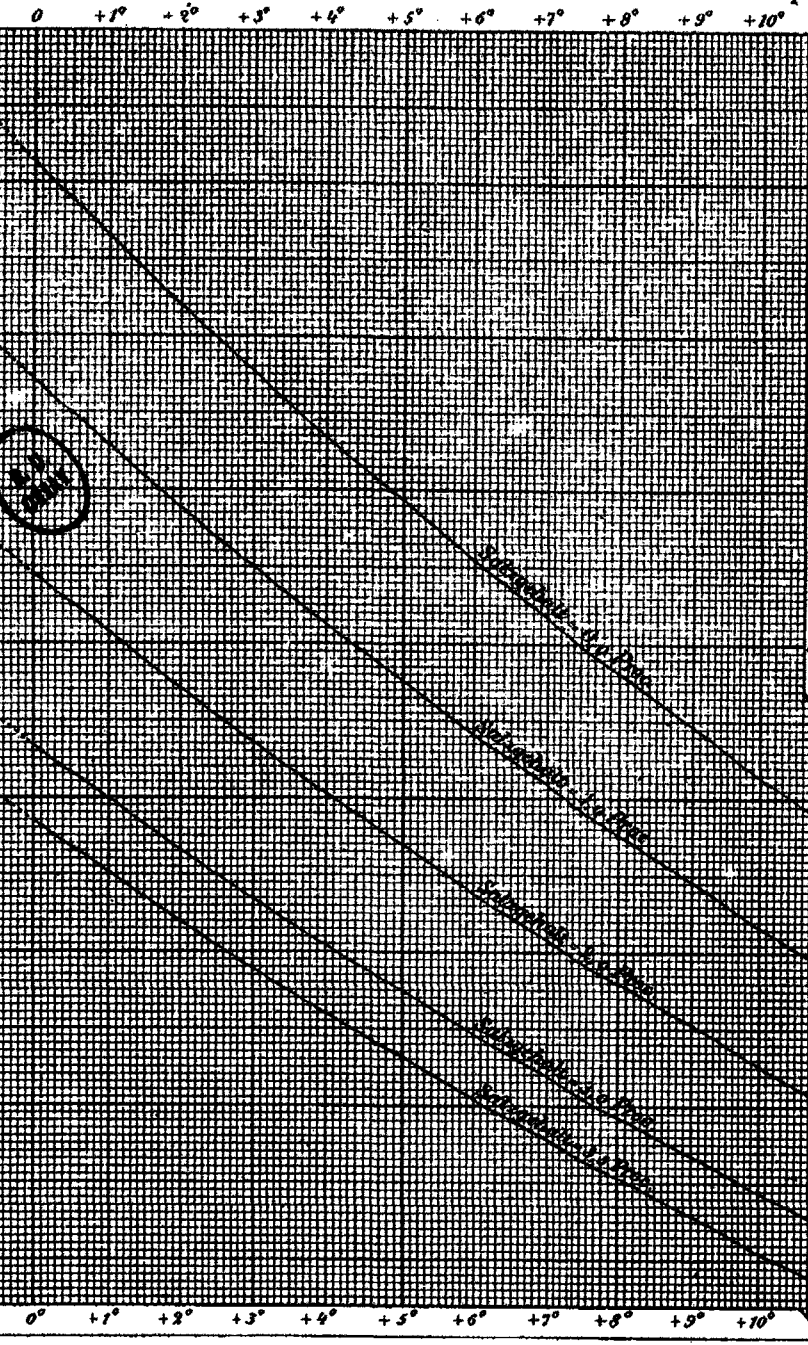
Hamburg.

P. U.  
ORSAI



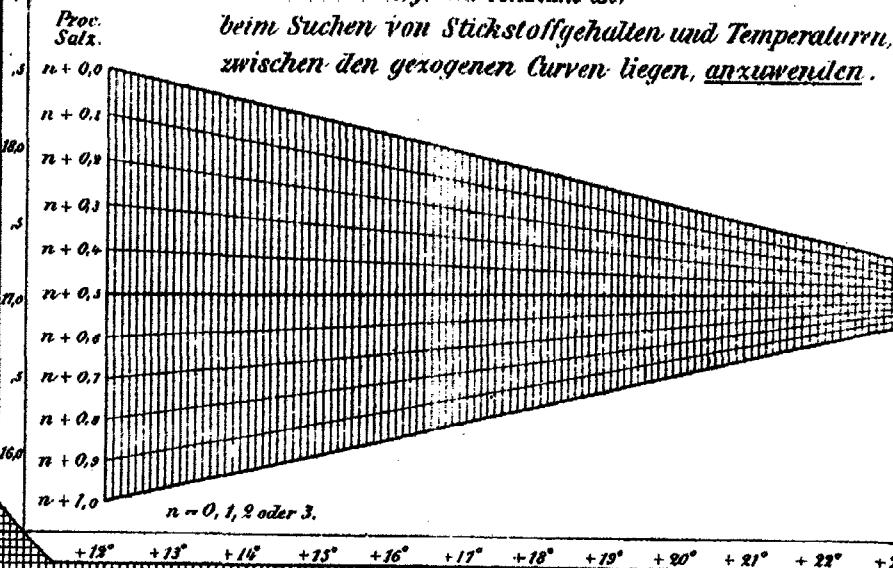
S. U.  
ORSAY

← Temperaturren →



**Scala**

für das Abnehmen des Stickstoffgehaltes, wenn der Salzgehalt wächst, aber die Temperatur constant ist, und für das Abnehmen der Temperatur, wenn der Salzgehalt wächst, aber der Stickstoffgehalt constant ist, beim Suchen von Stickstoffgehalten und Temperaturen, zwischen den gezogenen Curven liegen, anzuwenden.



**GRAMM** zu benutzen, um zu finden:  
 1. ... welche einem bekannten Stickstoff- und Salzgehalt entspricht, und ...  
 2. ... welcher einem bekannten Wärmegrad und Salzgehalt entspricht.  
 ... aus gewöhnlicher atmosphärischer Luft bei 760 m. m. trockenem Luftdruck ab ...



← Temperaturren →





Fig. 3.  
Ph. Gr.



Fig. 2.

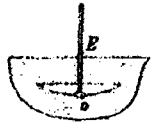


Fig. 4.  
Un. Gr.

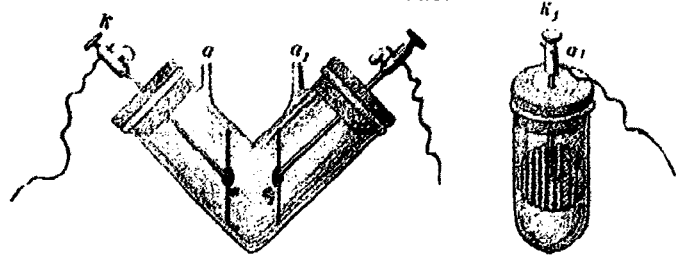


Fig. 5.  
Un. Gr.

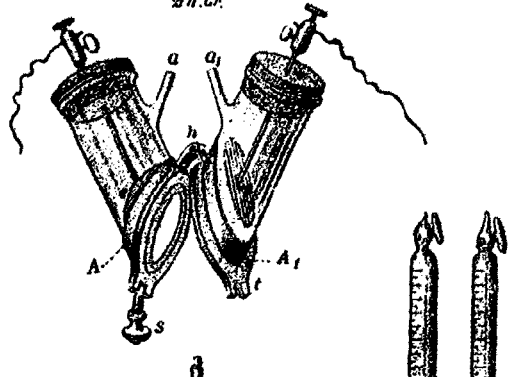


Fig. 1.  
Ph. Gr.

